

THESE

présentée à l'Université de Nancy I
pour l'obtention du grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES
par

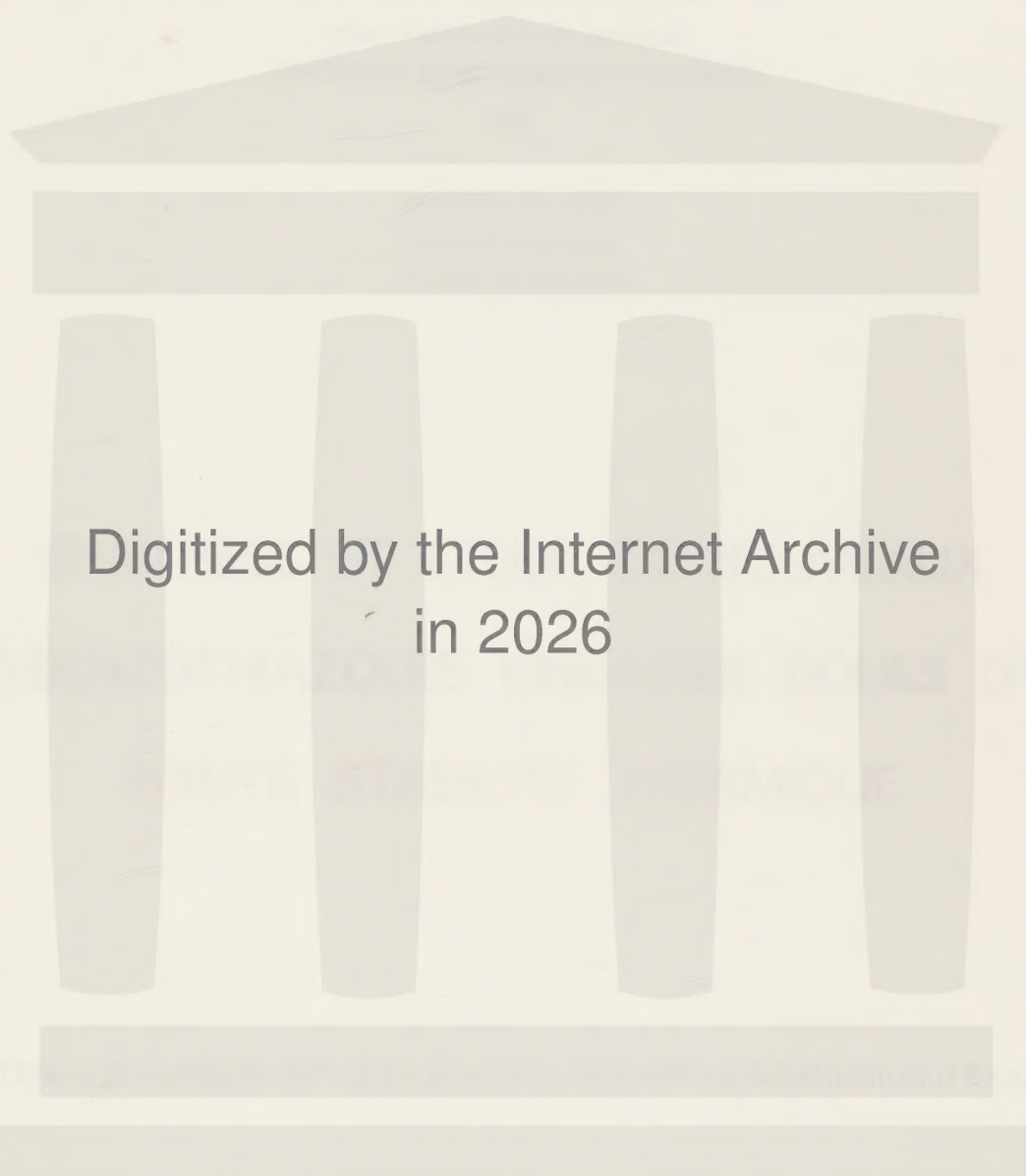
Christian BLAISE
Licencié ès-Sciences
Docteur de Spécialité

**SYNTHESE ET ETUDE DE NOUVEAUX
POLYBENZOTHAZOLES LINEAIRES DOUES D'UNE
HAUTE STABILITE THERMIQUE**

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 23 JUIN 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury

MM.	J.	NEEL	Président
	P.	HORN	Examineurs
	P.	LOCHON	
	J.	VILLE	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551919_0002

THESE

présentée à l'Université de Nancy I
pour l'obtention du grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES
par

Christian BLAISE
Licencié ès-Sciences
Docteur de Spécialité

**SYNTHESE ET ETUDE DE NOUVEAUX
POLYBENZOTHAZOLES LINEAIRES DOUES D'UNE
HAUTE STABILITE THERMIQUE**

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 23 JUIN 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury

MM.	J.	NEEL	Président
	P.	HORN	Examineurs
	P.	LOCHON	
	J.	VILLE	Invité

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique
Fédération de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de France
1945, sous la direction générale de l'École Supérieure de la Chimie Industrielle
N° 10.

Les résultats de l'analyse ont été publiés dans la Revue de Chimie Industrielle
N° 10, 1945, sous la direction de l'École Supérieure de la Chimie Industrielle.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique
Fédération de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de France
1945, sous la direction générale de l'École Supérieure de la Chimie Industrielle
N° 10.

A MA FEMME
et MES ENFANTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique
Fédération de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de France
1945, sous la direction générale de l'École Supérieure de la Chimie Industrielle
N° 10.

Les résultats de l'analyse ont été publiés dans la Revue de Chimie Industrielle
N° 10, 1945, sous la direction de l'École Supérieure de la Chimie Industrielle.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique
Fédération de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de France
1945, sous la direction générale de l'École Supérieure de la Chimie Industrielle
N° 10.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique
Fédération de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de France
1945, sous la direction générale de l'École Supérieure de la Chimie Industrielle
N° 10.

25817 AN 4

STREETS JUN 30



Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de NANCY, Equipe de Recherche associée au Centre National de la Recherche Scientifique n° 23.

Que Monsieur le Professeur Jean NEEL qui en assura la direction, veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je prie Monsieur Pierre LOCHON, Maître de Conférences, à qui je dois mon initiation à la recherche, de trouver dans ce mémoire le témoignage de ma profonde reconnaissance. Sa bienveillante attention, ses nombreux encouragements et conseils ont été pour moi une aide très précieuse.

Je remercie Monsieur le Professeur Paul HORN de me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Les recherches faisant l'objet de ce mémoire ont été conduites dans le cadre d'une Action Concertée "Polymères thermostables" entreprise à l'initiative du Comité de Chimie Macromoléculaire de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique ; je remercie cet organisme pour l'aide matérielle qui m'a permis d'entreprendre ce travail.

Je ne saurais oublier la Société Nationale de Pétroles d'Aquitaine qui m'a accordé des facilités matérielles pour accomplir ce travail. Que Monsieur J. VILLE, représentant cette Société, veuille trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier la Société Rhodiacéta qui nous a envoyé gracieusement des matières premières pour nos synthèses.

Que tous mes collègues du Laboratoire trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'ambiance cordiale qui a toujours régné parmi nous.

Je remercie également les collaborateurs techniques du Service et de l'Ecole et tout particulièrement Mmes T. GEOFFROY, F. HOFFNUNG et M. G. DELAVEAU ainsi que Mme R. THOMASSIN qui s'est chargée de la dactylographie de ce manuscrit.

- - - - -

S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1 à 7
PREMIERE PARTIE : SYNTHESE et PROPRIETES des MONOMERES	
I - PREPARATION des MONOMERES	8 à 25
I.1. Synthèse des biamino-2 benzothiazoles(-6,6)	9
I.2. Synthèse des bimercapto-2 benzothiazoles	13
I.3. Combinaison des deux procédés	14
I.4. Préparation des bichloro-2 benzothiazoles	19
I.4.1. A partir des biamino-2 benzothiazoles	20
I.4.2. A partir des bimercapto-2 benzothiazoles	20
I.5. Conclusion	23
II - PROPRIETES des BICHLORO-2 BENZOTHIAZOLES	25 à 38
II.1. Purification	25
II.2. Caractérisation	27
II.3. Réactivité des bichloro-2 benzothiazoles	32
DEUXIEME PARTIE : LES METHODES de POLYCONDENSATION	
I - LES DIVERS PROCEDES de POLYCONDENSATION	39 à 42
I.1. Polycondensation en masse	39
I.2. Polycondensation interfaciale	40
I.3. Polycondensation en solution à température élevée	41
I.4. Polycondensation en solution avec des biphénates	42
II - POLYCONDENSATION en SOLUTION à TEMPERATURE ELEVEE	42 à 53
II.1. Influence de la nature du solvant	42
II.2. Influence de l'accepteur d'acide	45
II.3. Influence du temps de réaction	48
II.4. Influence de la température de réaction	49
II.5. Influence de la concentration en monomère	50
II.6. Conclusion	51

III - POLYCONDENSATION par METALLATION PREALABLE des BIFHENOLS	53 à 62
III.1. Influence de la nature du solvant	54
III.2. Influence de la température	57
III.3. Influence de la nature des jonctions	58
III.4. Autres paramètres	62
TROISIEME PARTIE : CARACTERISATION des POLYBENZOTHAZOLES	
I - ASPECT	63
II - ANALYSE ELEMENTAIRE	63
III - SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE	66
IV - ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE	71 à 89
IV.1. Analyse thermogravimétrique	71 à 82
IV.1.1. Description de l'appareillage	71
IV.1.2. Principe et causes d'erreurs	72
IV.1.3. Résultats	75
IV.2. Analyse thermique différentielle	82 à 88
IV.2.1. Description de l'appareil	82
IV.2.2. Principe et limitation	83
IV.2.3. Résultats	87
IV.3. Conclusion	88
V - SOLUBILITE	89
VI - MASSE MOLECULAIRE	94
VII - MISE EN FORME	97
CONCLUSION	98 à 100
PARTIE EXPERIMENTALE	100 à 109
BIBLIOGRAPHIE	110 à 111

- - - - -

INTRODUCTION

La plupart des produits organiques ont un point de fusion inférieur à 300 °C et se dégradent au dessus de cette température, surtout en présence d'air. Cependant quelques molécules simples et certains polymères demeurent stables dans un intervalle de température plus ou moins étendu pouvant atteindre 800 °C comme limite supérieure. C'est pourquoi, actuellement, on a l'habitude de qualifier de thermostable tout matériau organique résistant à une température minimale d'environ 250 °C sans modifications de sa structure, altérations généralement décelables par analyse thermogravimétrique ou thermique différentielle.

L'éventail des produits organiques répondant à cette caractéristique se trouve évidemment très réduit. Parmi les polymères satisfaisant à cette exigence, nous pouvons distinguer deux familles : l'une est constituée de composés dont la structure est fortement réticulée et qui sont par conséquent généralement insolubles, la seconde est formée de produits à enchaînements, en principe, linéaires présentant de meilleures propriétés de solubilité. Dans les deux cas, la stabilité thermique est acquise, soit à l'aide de motifs aliphatiques perhalogénés comme dans le cas du polytétrafluoroéthylène, soit par une structure aromatique, hétérocyclique ou mixte comme dans les polypyromellitimides ou certains polyamides. La plupart de ces matériaux sont infusibles ou présentent une température de décomposition précédant de quelques degrés celle de leur fusion. L'utilisation pratique de ces produits ne pourra, en général être envisagée que dans la mesure où ils possèdent une solubilité suffisante pour permettre leur mise en forme ; celle-ci peut parfois être effectuée par des moyens détournés, mais au prix de sérieuses difficultés techniques. C'est le cas du film H qui est préparé à partir d'un polymère filmogène avant que ne soit réalisé l'enchaînement macromoléculaire définitif.

Depuis plusieurs années, la littérature décrit un certain nombre de polymères formés de motifs aromatiques et hétérocycliques, appelés polybenzothiazoles, polybenzoxazoles, polybenzimidazoles et polyimides. Certains, comme les polypyromellitimides sont commercialisés et ont des applications industrielles importantes. Ils sont tous caractérisés par une haute stabilité thermique supérieure à 400 °C dans l'air ; mais leur solubilité est faible ou même nulle lorsque la masse moléculaire dépasse une certaine limite, de sorte que l'obtention d'un film à partir d'un collodion est exceptionnelle.

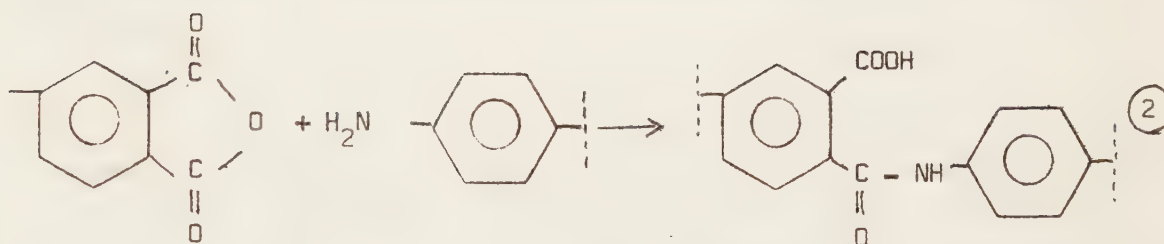
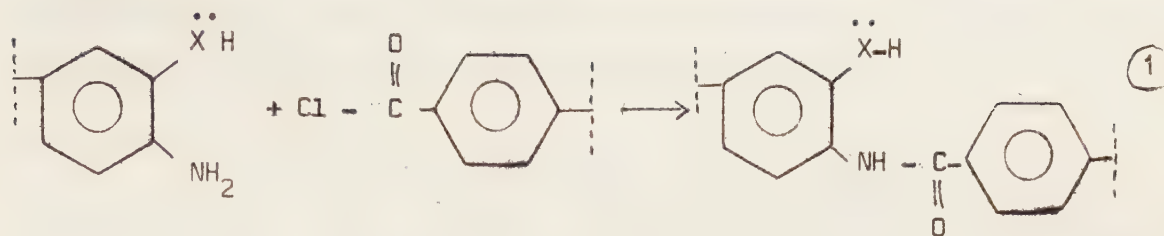
L'intérêt que présentent les polyhétérocycles du point de vue de la stabilité thermique est fortement diminué par l'inconvénient de leur insolubilité. Il était donc naturel d'essayer de préparer de nouveaux composés appartenant à cette catégorie, en cherchant à leur donner simultanément une masse moléculaire et une solubilité suffisantes pour obtenir des films ou fibres par l'intermédiaire de collodions.

Jusqu'à maintenant ces polymères hétérocycliques étaient préparés suivant la même méthode : polycyclocondensation (polycondensation cyclisante) d'un monomère tétrafonctionnel avec un autre composé bifonctionnel. C'est un procédé qui, nous allons le montrer, présente des risques de réticulation.

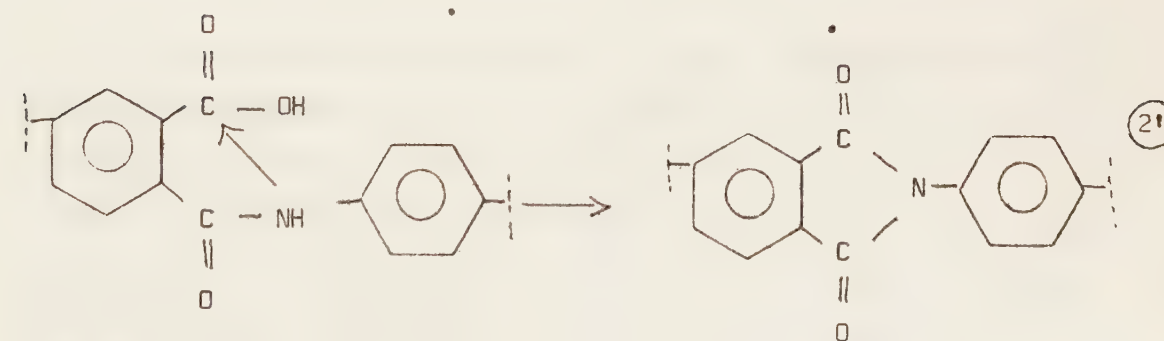
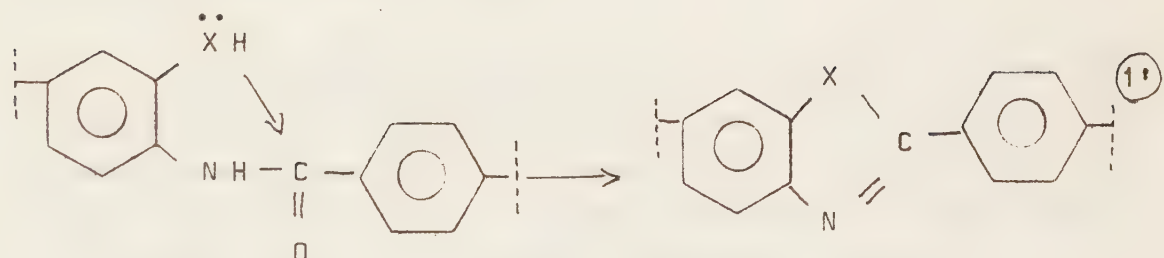
Ainsi, l'action d'un bichlorure d'acide sur un biorthoaminophénol, un biorthoaminothiophénol ou sur une tétramine, conduit respectivement à un polybenzoxazole, un polybenzothiazole ou un polybenzimidazole. Les polyimides sont obtenus d'une manière un peu différente, par condensation d'un anhydride interne, comme l'anhydride pyromellitique avec une diamine aromatique. Le schéma suivant illustre ces deux aspects de la réaction qui a lieu en deux étapes consécutives.

Le premier stade est une simple condensation linéaire entre deux fonctions complémentaires conduisant à un polyamide. La deuxième étape est une cyclisation entre le groupement amide et la fonction réactive située en ortho. Pour des raisons statistiques évidentes, la réaction terminale qui est une attaque nucléophile sur un carbonyle a lieu de façon prépondérante entre les deux fonctions en position ortho

1er stade



2ème stade



1 - 1' représentent le cas des polybenzothiazoles, polybenzoxazoles, polybenzimidazoles ($X = S, O, N$)

2 - 2' représentent le cas des polyimides.

Elle conduit donc, pour la plupart des motifs, à la formation d'un hétérocycle ; cependant il est raisonnable de penser qu'elle se produit de temps en temps entre deux chaînes macromoléculaires différentes.

La réticulation qui en résulte n'est pas trop gênante pour les polyimides (film H) car la faible nucléophilie d'un azote amide ralentit considérablement la deuxième étape qui ne peut être réalisée qu'à température élevée ($> 300^{\circ}\text{C}$). Il est alors possible d'isoler le prépolymère polyamide soluble dans les solvants aprotiques, d'en faire un film et d'effectuer à température élevée la cyclisation terminale qui ne provoque pas heureusement de modification importante des propriétés mécaniques du film.

Dans le cas des polybases hétérocycliques, comme les polybenzothiazoles, la cyclisation est très rapide et il est très difficile d'isoler le polyamide intermédiaire. L'hypothèse d'une réticulation parasite, que nous venons d'avancer, explique en partie l'insolubilité presque totale de la plupart de ces composés dès que leur masse moléculaire devient assez importante. Toute mise en forme est alors impossible ce qui diminue considérablement leur intérêt pratique.

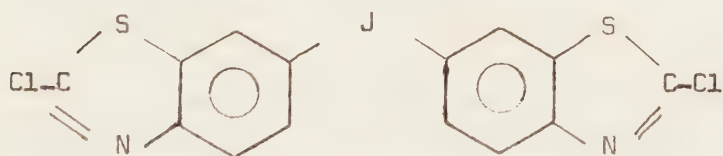
Cette hypothèse conduit à l'idée que la seule possibilité d'obtenir un enchaînement rigoureusement linéaire est de partir d'une structure hétérocyclique préexistante dans le monomère et ne portant qu'une seule fonction réactive par cycle. La polycondensation avec un autre réactif bifonctionnel évite ainsi le risque de réticulation précédent.

Une propriété particulière des bases hétérocycliques et notamment des benzothiazoles, permet cette méthode de synthèse ; il s'agit du caractère électrophile marqué du carbone adjacent à l'azote qui donne lieu à des substitutions nucléophiles si le groupement qu'il porte forme une espèce stable en tant que groupe sortant. C'est ainsi que les chloro-2 benzothiazoles réagissent très facilement avec les alcoolates ou les amines en donnant des alcoxy-2 ou amino-2 benzothiazoles (1)

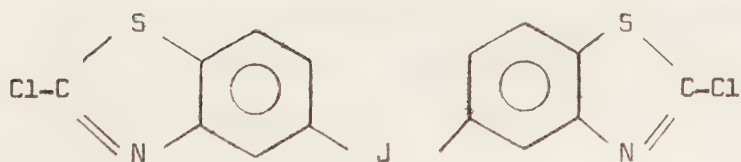
Cette remarque nous a conduit à la préparation de nouveaux composés comportant deux cycles thiazoles possédant en position 2'un groupe labile comme un atome de chlore. Nous avons ensuite essayé d'obtenir des polymères en les condensant avec des composés à double site nucléophile comme des diamines aromatiques ou des biphénols.

Notre travail précédent (2) décrit la polycondensation d'un monomère particulier, le dichloro-2,6 benzobithiazole.(1,2,5,4) avec des biphénols et leurs sels, des diamines et des bimercaptans . On y trouve une confirmation partielle de notre hypothèse dans le fait que l'on obtient des polycondensats hautement thermostables et plus solubles à viscosité égale que les polybenzothiazoles déjà décrits. Cependant ils possèdent une masse moléculaire relativement faible qui permet seulement la formation de vernis transparents. Comme la précipitation de ces polycondensats intervient au cours de la réaction, nous avons pensé que la réticulation n'était pas la seule cause de leur faible solubilité ; celle-ci peut être également due à une structure trop rigide des monomères : cela provoque la précipitation prématurée du polymère avant que la réaction ne soit complète ou tout au moins empêche son gonflement par le solvant et la poursuite de la réaction en phase hétérogène.

C'est pourquoi nous décrirons ici la préparation et la polycondensation de nouveaux monomères construits suivant le même principe ; cependant leur structure est rendue moins rigide par introduction d'une rotule liant deux motifs chloro-2 benzothiazoles. Suivant la position de cette jonction, deux séries de composés ont été obtenues.



I_a Bichloro-2 benzothiazole (-6,6')

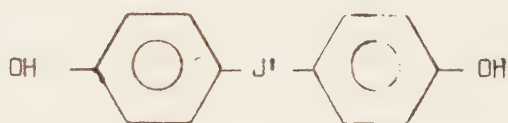


I_b Bichloro-2 benzothiazole (-5,5')

La rotule J peut être une liaison simple, un atome ou un groupe bivalent choisis pour leur stabilité thermique et leur pouvoir solubilisant.

La première partie de ce mémoire est consacrée aux méthodes de synthèse et à l'étude des propriétés de ces nouveaux monomères, ils sont préparés à partir de matières premières commercialisées ou d'accès facile comme les bianilines. La facilité de synthèse et l'obtention de rendement globaux supérieurs à 50 % sont essentielles pour d'éventuelles applications industrielles. Pour cela, nous avons cherché à utiliser des méthodes générales et toutes les fois que cela était possible, un procédé de formation du cycle thiazole spécialement étudié au laboratoire (3). Après caractérisation de ces monomères, nous effectuons une étude préliminaire de leur aptitude aux substitutions nucléophiles en réalisant la synthèse de modèles avec des phénols simples, en particulier dans le but de préciser les conditions d'obtention d'un polycondensat.

La deuxième partie expose l'étude de la polycondensation de ces composés avec des biphénols.



Biphénol -4,4'

La jonction J' liant les deux motifs phénoliques est définie comme la rotule J précédente.

Nous avons cherché à obtenir des polymères thermostables solubles, de viscosité élevée afin de pouvoir les mettre sous forme de films de bonne résistance mécanique. Les résultats de notre précédent travail et différents essais préliminaires nous ont amené à choisir deux procédés appelés respectivement : polycondensation en solution à température élevée et polycondensation par métallation préalable des biphénols. Nous avons recherché dans chaque cas, les conditions optimales avec la préoccupation toujours présente de pouvoir faire la transposition à une échelle pilote ou industrielle.

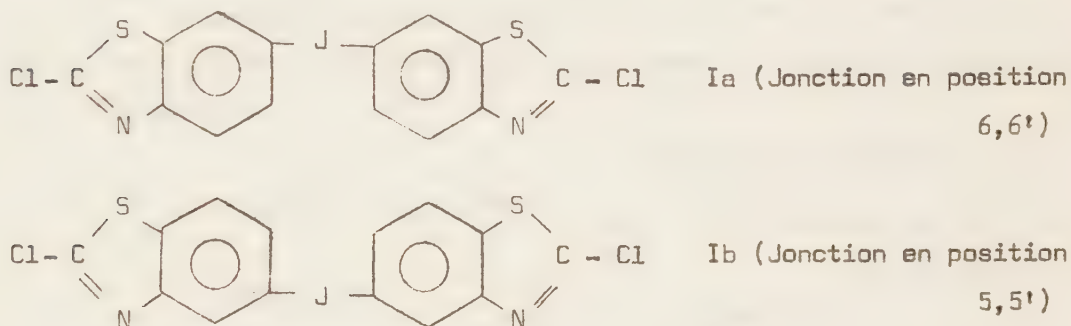
La troisième partie de ce mémoire est consacrée à l'étude des propriétés des polybenzothiazoles obtenus : analyse de la pureté de l'enchaînement macromoléculaire par spectroscopie infra-rouge, étude des propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle, examen de la solubilité dans les différents milieux. Les masses moléculaires sont repérées, en général, par viscosimétrie, mais une mesure osmométrique a permis de déterminer leur ordre de grandeur. Enfin, les propriétés de ces polycondensats permettent de mettre en évidence l'influence des rotules J et J'.

A l'aide de l'ensemble de ces résultats nous concluons de l'intérêt pratique présenté par ces nouveaux polybenzothiazoles et d'une manière générale de l'intérêt de la méthode de synthèse.

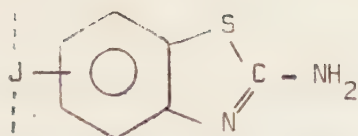
SYNTHESE et PROPRIETES des MONOMERES

I - PREPARATION des MONOMERES

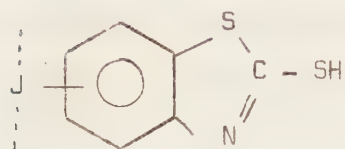
Les nouveaux monomères hétérocycliques auxquels nous nous sommes intéressés pour préparer des polycondensats thermiquement stables sont des bichloro-2 benzothiazoles : leur structure est représentée soit par la formule Ia, soit par la formule Ib. Ils sont formés de deux cycles chloro-2 benzothiazole reliés, à l'aide d'une jonction J, par les positions 6,6' ou 5,5'.



Pour obtenir des polymères résistant à la chaleur et filmogènes, la jonction doit être choisie pour sa bonne stabilité thermique et ses propriétés solubilisantes. Les rotules suivantes satisfont à ces deux conditions : J = liaison simple, atome bivalent (oxygène, soufre) ou des groupes bivalents (cétone, sulfone, isopropylidène, cyclohexylidène-1,1). La synthèse de ces composés d'un type nouveau, a été réalisée à partir des méthodes utilisées pour préparer les benzothiazoles simples. Avant d'atteindre la structure finale, chloro-2 benzothiazole, il est nécessaire de former au préalable deux cycles thiazole possédant en position 2 une fonction susceptible d'être remplacée par un atome de chlore. Les groupes qui satisfont le mieux à cette condition sont les fonctions aminés primaire des biamino-2 benzothiazoles A₂ et les fonctions thiole des bimercapto-2 benzothiazoles B₃.



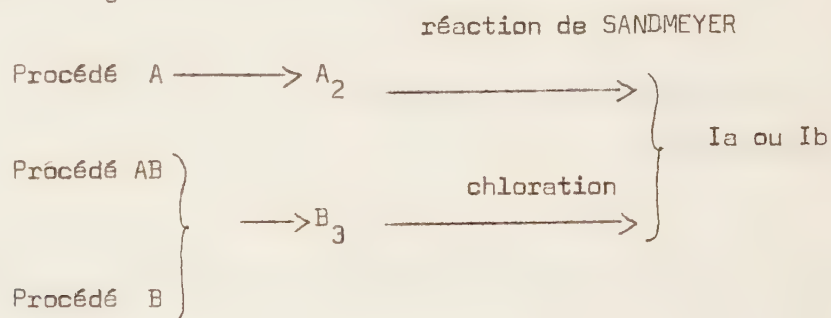
A_2 biamino-2 benzothiazole



B_3 bimercapto-2 benzothiazole

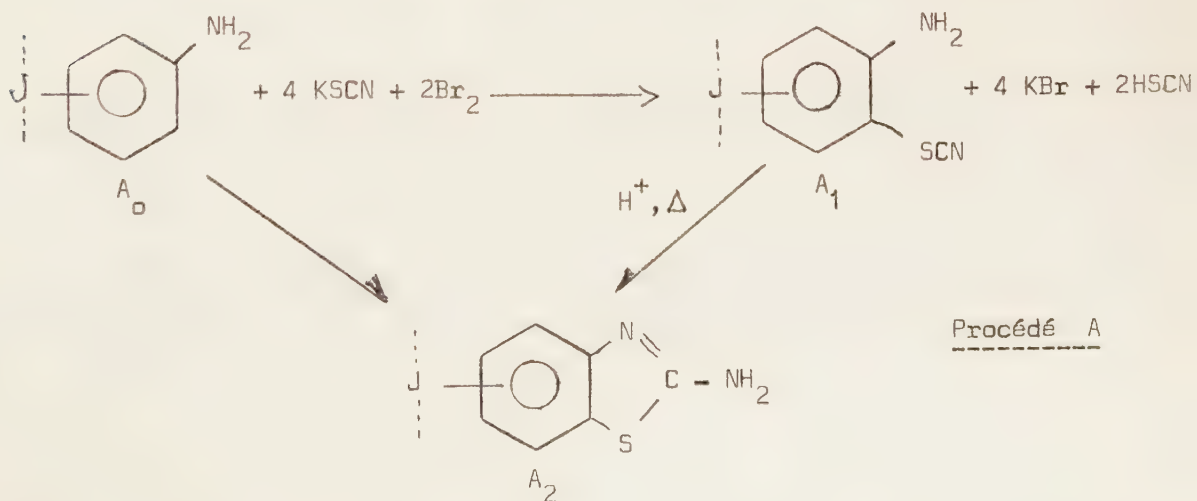
L'introduction de l'halogène se fait dans le premier cas, par une réaction de SANDMEYER, dans le second cas par action d'un agent chlorant comme le chlorure de sulfuryle.

Les synthèses respectives de la diamine A_2 et du bimercaptan B_3 sont réalisées suivant deux procédés que nous appellerons A pour A_2 et B pour B_3 . Leur originalité provient de la possibilité de passer de l'un à l'autre suivant un troisième procédé hybride appelé A - B qui permet d'aboutir à l'intermédiaire B_3 .



I.1. Synthèse des biamino-2 benzothiazoles (-6,6')

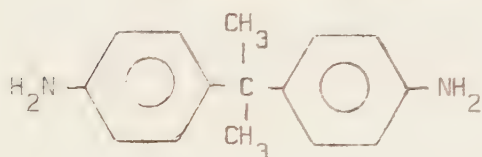
Le procédé A est résumé dans le schéma réactionnel suivant :



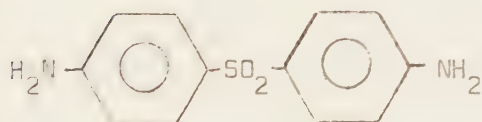
Le point de départ est la thiocyanation d'une diamine aromatique, cette réaction se fait par action du brome sur une solution d'amine et d'un thiocyanate alcalin dans le méthanol ou l'acide acétique. Il se produit une substitution électrophile du même type que l'halogénéation. Pour certaines diamines le composé A_1 peut être isolé et cristallisé, mais dans beaucoup d'autres cas, ce produit se cyclise spontanément dans le milieu réactionnel en conduisant directement au biamino-2 benzothiazole cherché (4). Lorsque la cyclisation de A_1 n'est pas spontanée, elle peut être provoquée par l'action d'un milieu acide ou d'une élévation de température.

Les rendements obtenus sont généralement quantitatifs, mais la méthode est limitée aux composés dont la jonction J est située en para de l'azote hétérocyclique (-6,6') ; en effet la thiocyanation d'une bianiline -4,4' (A_0) ne conduit qu'à une substitution unique située en ortho de chaque fonction amine, la position para étant occupée.

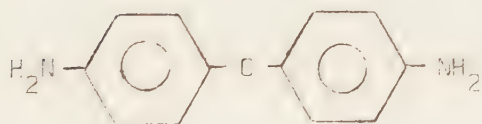
Les bianilines que nous avons utilisées sont les suivantes :



Diamino-4,4' diphenylpropane-2,2
(commercialisée)



Diamino-4,4'diphénylsulfone (commercialisée)



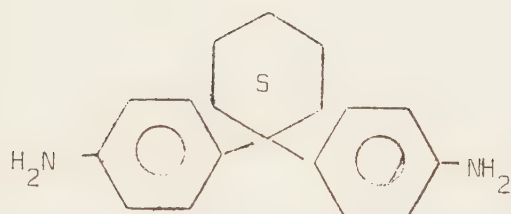
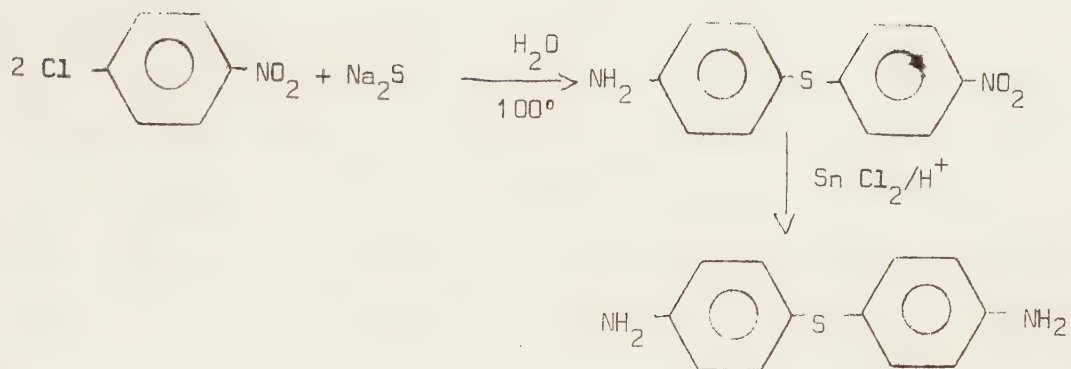
Diamino-4,4' diphényléther (commercialisée)



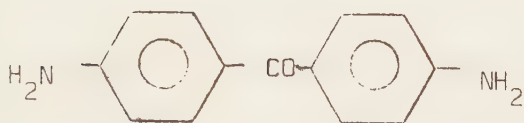
Benzidine (commercialisée)



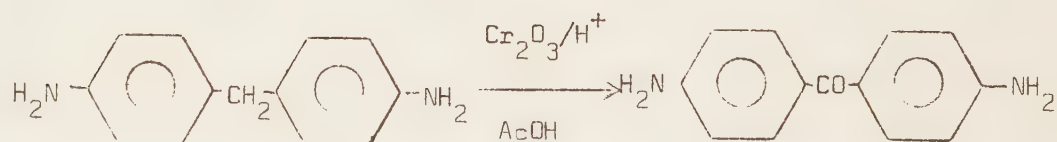
Thiodianiline-4-4' (5) préparée suivant le schéma réactionnel



Diamino-4,4' diphénylcyclohexane-1,1

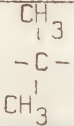


Diamino-4,4' diphénylcétone (6) préparée suivant le schéma réactionnel :



Le tableau I résume les résultats du procédé A obtenus pour chaque diamine A_0 . Nous donnons les points de fusion des intermédiaires A_2 et A_1 (lorsque ces derniers ont pu être isolés), et les bandes d'absorption caractéristiques résultant d'une étude faite en spectroscopie infra-rouge, plus particulièrement les bandes $\nu_{\text{C} \equiv \text{N}}$ et δ_{NH} pour les dérivés A_1 , ν_{NH} et $\nu_{\text{C} = \text{N}}$ pour les diamines A_2 .

(TABLEAU I)

Junction J	A ₁ cm ⁻¹			A ₂ cm ⁻¹		
	Fusion °C	$\nu_{C \equiv N}$	δ_{NH}	Fusion °C	$\nu_{C = N}$	δ_{NH}
- SO ₂ -	187 °C	2160	1630	> 300°	1515	1620
—	186 °C	2140	1615	> 300°	1525	1640
- O -				250°	1540	1630
- S -				255°	1525	1630
- CO -	194 °C	2145	1630	> 300°	1525	1630
				258°	1525	1610
				243°	1530	1635

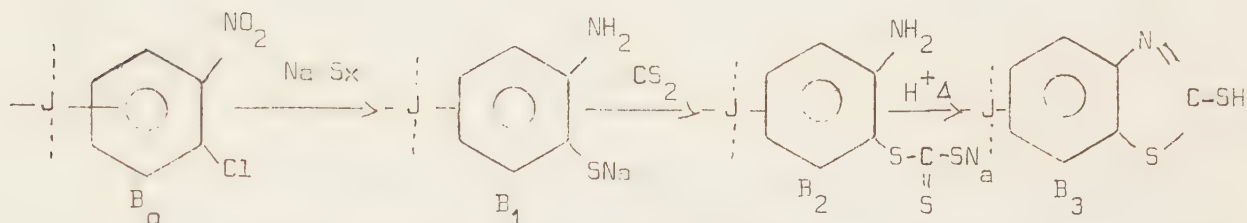
TABEAU I : Point de fusion et caractérisation en spectroscopie infra-rouge des intermédiaires :

A₁ = bi (orthoaminothiocyanato) benzène

A₂ = biamino-2 benzothiazole

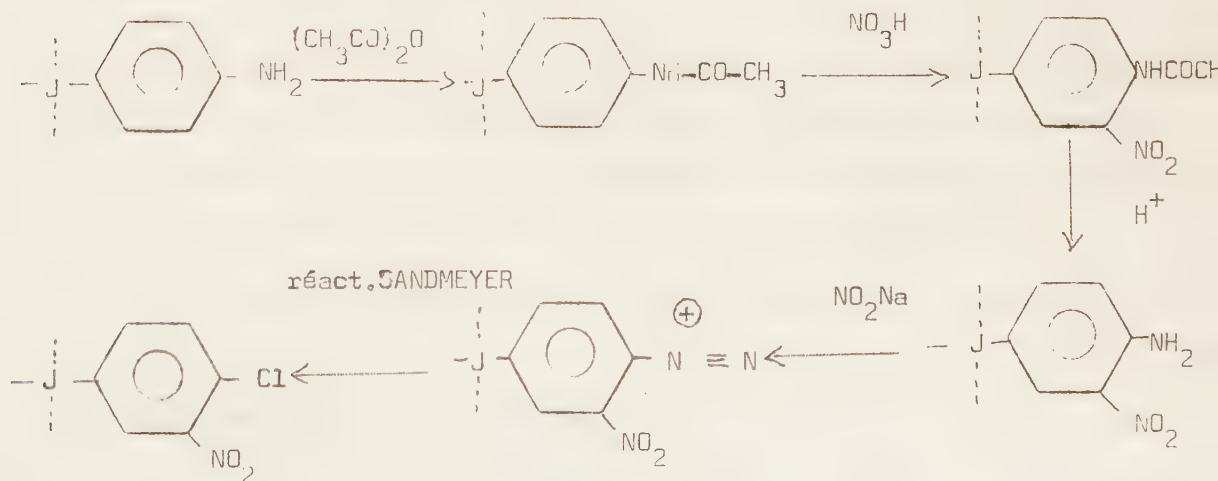
I.2. Synthèse des bimercapto-2 benzothiazoles, procédé 5.

La méthode est plus générale que la précédente, car elle est indépendante de la position de la rotule J. Elle est résumée par le schéma réactionnel suivant :

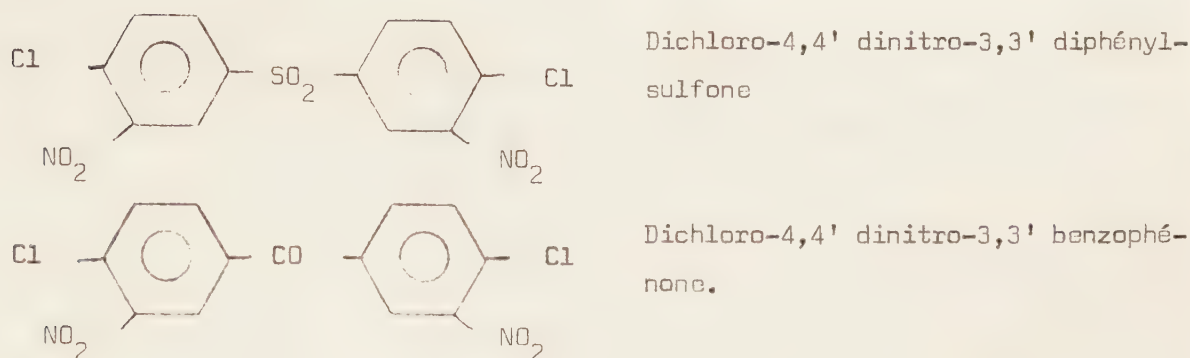


Le produit de départ est un biortho-chloronitrobenzène B_0 sur lequel on réalise simultanément par action d'un polysulfure alcalin, la substitution nucléophile du chlore et la réduction du groupe nitré. On obtient ainsi un biortho-amino xanthogénate B_2 par action du sulfure de carbone, la cyclisation de ce dernier composé est spontanée au dessus de $40^\circ C$ et conduit en milieu acide au bimercapto-2 benzothiazole cherché. Comme précédemment l'enchaînement de ces réactions successives est très aisé car tout a lieu "in situ" avec des rendements pratiquement quantitatifs.

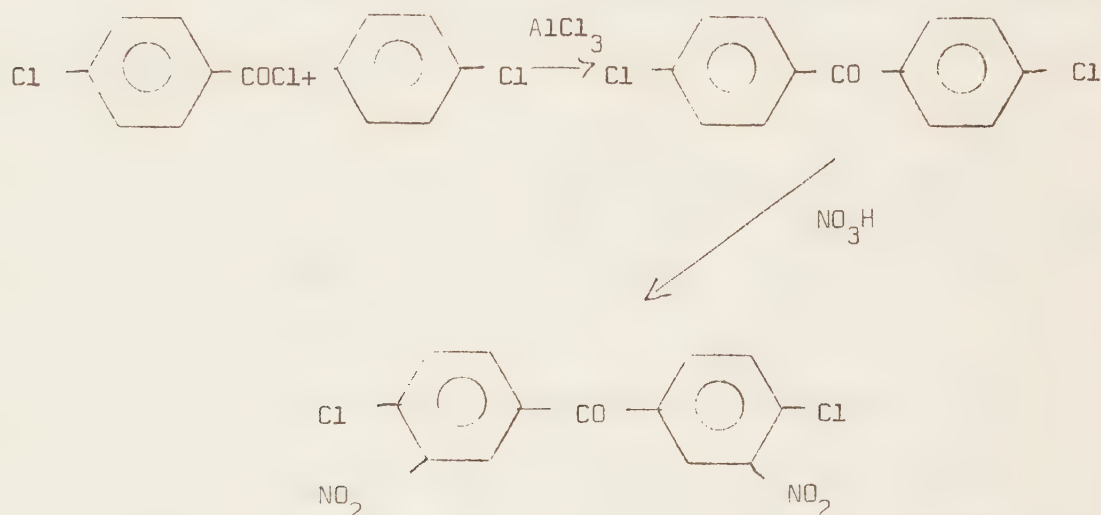
La grande difficulté est l'obtention des composés ortho-chloronitro de départ qui est souvent longue et difficile. A titre d'exemple, nous citons la suite réactionnelle nécessaire pour obtenir un de ces produits conduisant à un bimercapto-2 benzothiazole (5-5'). Dans ce cas de la jonction J se situe en para du chlore.



Cependant les deux composés suivants que nous avons plus particulièrement utilisés, se préparent sans difficultés.



Le dichloro-4,4' dinitro-3,3' diphenylsulfone (7) se prépare par nitration du dichloro-4,4' diphenylsulfone commercial et la dichloro-4,4' benzophénone (8) est obtenue, suivant le schéma réactionnel :



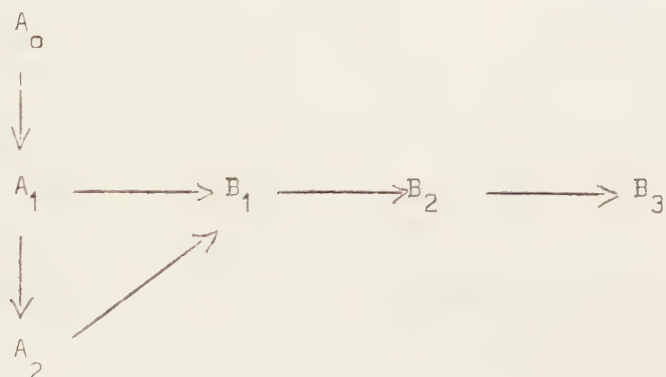
Il s'agit d'une réaction de FRIEDEL et CRAFT entre le chlorure d'acide parachlorobenzoïque et le chlorobenzène, qui conduit au bichloro-4,4' benzophénone dont la nitration donne le composé cherché.

Les résultats du procédé B sont résumés dans le tableau II page 18.

I.3. Combinaison des deux procédés : A - B

Les deux voies de synthèse précédentes ne sont pas indépendantes : il est possible de passer de l'une à l'autre en transformant l'un des intermédiaires A_1 ou A_2 de la première séquence de réaction en un

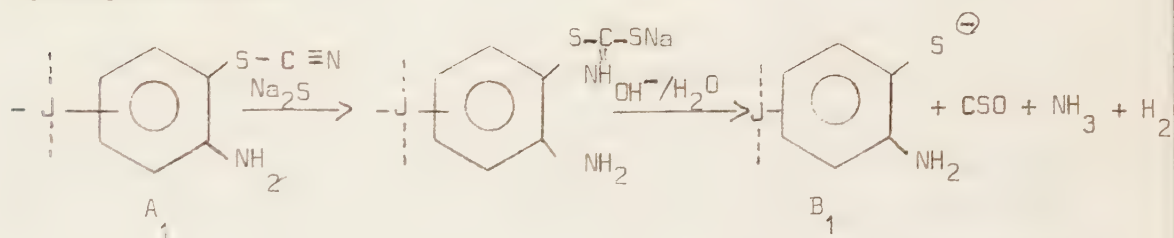
biorthoaminothiophénolate B_1 qui constitue une étape de la seconde méthode



Finalement, on obtient un bimercapto-2 benzothiazole (6,6') à partir d'une bianiline-4,4'.

Ces transformations se font de la manière suivante :

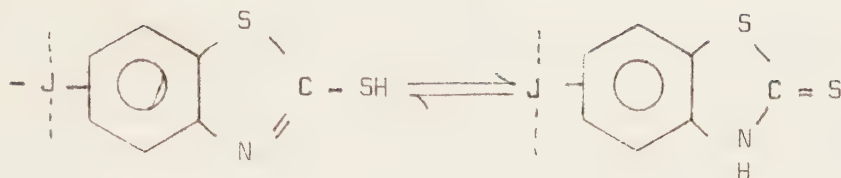
- Le passage de A_1 à B_1 se produit par addition nucléophile d'un sulfure alcalin sur le carbone (sp) du groupe thiocyanate, suivie d'une hydrolyse alcaline.



Le rendement de cette réaction est au moins égal à 95 %.

- Lorsqu'il n'est pas possible d'isoler l'intermédiaire A_1 par suite de sa transformation in situ en A_2 , ce dernier composé peut être aussi converti en B_1 par attaque de l'ion hydroxyle sur le carbone très électrophile du cycle thiazolique. En milieu fortement basique, il se produit une ouverture du cycle avec libération de gaz carbonique et d'ammoniac, suivant un mécanisme que nous supposons être le suivant :

tautomères, thione et thiol.

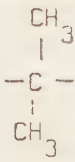


Nous avons relevé comme principale bande d'absorption celle correspondant à la vibration du cycle thiazole attribuée en majeure partie à l'élongation $\text{>C} = \text{N}$ et dont la position est précisée dans le tableau II.

A titre de comparaison nous donnons également la position de la même bande pour les composés B_4 , on remarque qu'elle subit un déplacement assez important vers les grandes longueurs d'onde.

La forme thione est caractérisée par une suite de bandes >NH situées entre $2\,700\text{ cm}^{-1}$ et $3\,400\text{ cm}^{-1}$, révélant une association par liaisons hydrogène en dimères, trimères ou polymères. Ces bandes sont absentes dans le cas des dérivés B_4 par suite de la méthylation et ne peuvent donc être utilisées pour montrer s'ils possèdent la forme thioéther ou la structure thione. - Nous avons pu nous assurer que la méthylation se faisait sous la première forme par spectrométrie ultraviolette, la forme thione étant caractérisée par une bande supplémentaire située vers $320\text{ m}\mu$ et due à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe $\text{C} = \text{S}$ (9) : cette bande est absente pour tous les dérivés B_4 que nous avons préparés.

(TABLEAU II)

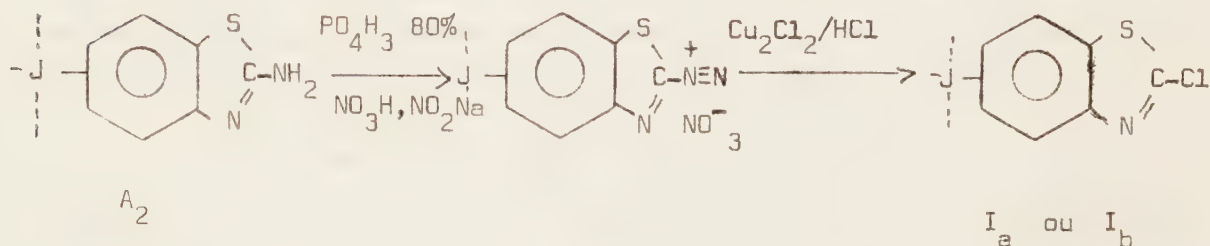
JONCTION J	Procédé	B ₃		B ₄	
		F °C	ν C=N cm ⁻¹	F °C	ν C=N cm ⁻¹
SO ₂ I _a	AB	> 260°	1480	223°	1 455
SO ₂ I _b	B	> 260°	1480	176°	1455
—	AB	> 260°	1480.	218°	1455
- O -	AB	> 260°	1485	134°	1460
- CO - I _a	AB	$\approx$ 215°	1460	142°	1455
- CO - I _b	B	> 260°	1490	168°	1460
	AB	220°	1460	$\approx$ 40°	1455
	AB	—	1480	132°	1460
- S -	AB	> 260	1470	—	—

TABEAU II : Caractérisation de bimercapto-2 benzothiazoles B₃ et des
biméthylmercapto-2 benzothiazoles B₄

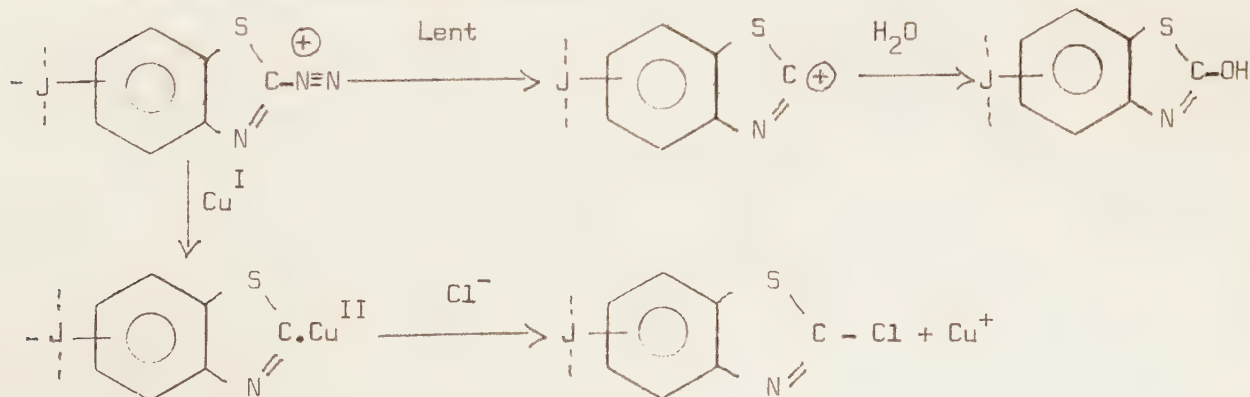
I.4. Préparation des dichloro-2 benzothiazoles

I.4.1. A partir des diamino-2 benzothiazoles

Les dérivés bihalogénés sont obtenus par une réaction de SANDMEYER sur les diamines hétérocycliques A_2 . La diazotation de ces dernières est souvent difficile et même impossible par les méthodes classiques à cause de la faible solubilité de leur sel (chlorhydrate ou sulfate). C'est pourquoi nous avons utilisé la méthode de G. BARNIKOV et Coll. (10) en opérant dans l'acide phosphorique à 80 % en présence d'acide nitrique pur comme acide fort. L'addition de nitrite de sodium conduit à un sel de diazonium soluble en milieu phosphorique et la réaction de SANDMEYER est effectuée par une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux



On constate que le rendement final est variable suivant la nature de la rotule J, comme c'est souvent le cas pour les amines aromatiques ; on remarque qu'un substituant à effet $-M$ conjugué avec le groupement amine primaire (en para) conduit à des rendements satisfaisants, tandis qu'une jonction neutre ou à effet $+M$ réduit considérablement le pourcentage en produit chloré. On obtient alors surtout du dérivé dihydroxylé en position -2,2'. Ce phénomène peut s'expliquer de deux façons : on peut admettre, d'une part, que l'on a deux réactions compétitives, l'une répondant à un mécanisme SN_1 avec formation d'un carbocation hétérocyclique très instable, l'autre à un mécanisme radicalaire avec formation d'un radical libre hétérocyclique également très instable.

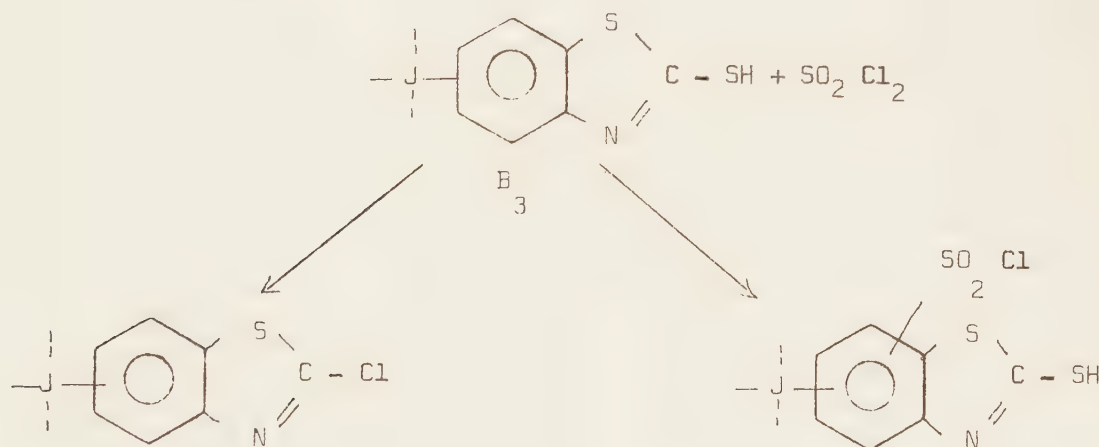


La seconde explication serait l'hydrolyse du dérivé chloré formé, catalysée par les cations lourds cuivriques et cuivreux bien connus pour avoir un tel effet. Cependant dans les deux cas, on ne voit pas très bien l'influence de la nature de la jonction J. Cette particularité réduit considérablement l'intérêt de la méthode A conduisant aux diamines A₂. Parmi les biamino-2 benzothiazoles décrits dans le tableau I, seuls ceux possédant la rotule sulfone et carboxyle donnent par réaction de SANDMEYER le dérivé bichloré avec un rendement acceptable.

I.4.2. A partir du bimercapto-2 benzothiazole B₃

Le remplacement du groupe thiol par un atome de chlore est une réaction de substitution nucléophile qui peut être réalisée par l'action de divers agents chlorants comme le chlore gazeux (11), le monochlorure de soufre (12,13), le pentachlorure de phosphore (14), le chlorure cuivrique (15) et le plus souvent le chlorure de sulfuryle (16,17).

La synthèse des bichloro-2 benzothiazoles à partir des intermédiaires B₃ a été réalisée uniquement par action du chlorure de sulfuryle en l'absence de solvant. Dans ces conditions, la chloration est exothermique et peut s'accompagner de réactions parasites compétitives telle qu'une sulfochloruration du noyau aromatique selon le mode opératoire utilisé et la nature de la rotule J.



Dans le cas des jonctions neutres ou désactivantes par effet π M ou effet π I (comme les groupements sulfonyle et carbonyle) on obtient de très bons rendements (70-80 %) en opérant entre 0 et 10 °C ; pour les autres jonctions, il est nécessaire d'opérer à plus basse température (-20, - 10 °C) et pendant un temps assez long (3 heures) pour obtenir des rendements du même ordre de grandeur, car à température plus élevée, on obtient des quantités appréciables de chlorosulfonate. Dans tous les cas, il est nécessaire pour hydrolyser le chlorure de sulfuryle excédentaire, d'éviter toute élévation de température au dessus de 20 °C afin d'éliminer le risque de l'hydrolyse du composé bihalogéné obtenu.

- La figure (1) résume les méthodes de synthèse permettant d'atteindre les bichloro-2 benzothiazoles

7.5 Conclusion

L'examen comparatif de ces différentes synthèses fait apparaître que la méthode A est applicable seulement à la préparation d'un bichloro-2 benzothiazole possédant la jonction en position -6,6' à partir d'une biamino-4,4' d'un accès facile. En effet, la thiocyanation des diamino-3,3' conduit presque exclusivement aux dérivés thiocyanatés en para de la fonction amino. - La méthode B est théoriquement plus générale et conduit au bichloro-2 benzothiazole (6,6' ou 5,5') à condition de posséder les dérivés orthochloronitrés de départ. C'est là, la principale difficulté et ce procédé n'est pratiquement jamais applicable aux composés possédant la jonction J en -6,6', car les produits de départ B_o sont très difficiles à obtenir. Par contre, c'est la seule méthode qui permet de synthétiser les bimercapto-2 benzothiazoles (-5,5') à partir de biorthochloronitrobenzènes qui sont dans certains cas très commodes d'accès.

Cependant un des facteurs qui déterminent le choix de la méthode est la facilité de l'introduction de l'atome de chlore en position 2. La réaction de SANDMEYER n'est possible que pour les biamino-2 benzothiazoles (-6,6') et elle est intéressante seulement dans le cas où la jonction a un effet $\bar{M}$ mais alors les rendements ne sont pas meilleurs qu'en utilisant la réaction de chloration des bimercaptans par le chlorure de sulfuryle. Nous l'avons notamment vérifié pour les composés possédant la rotule sulfone. C'est pourquoi, la méthode hybride AB s'est révélée la plus rentable pour les dérivés (-6,6') ; ainsi les mercapto-2 benzothiazoles paraissent être les intermédiaires les plus convenables pour préparer les bichloro-2 benzothiazoles -6,6' et leurs isomères -5,5'.

Nous donnons dans le tableau III, le résumé des synthèses les plus intéressantes du point de vue quantitatif des neuf monomères que nous avons préparés, ainsi que le rendement global obtenu à partir des produits de départ A_o ou B_o .

Une partie de ces monomères a été décrite dans un brevet (18)

Nature de la jonction	Voies de synthèse	R ^{dt} %	F °C	Solvants de cristallisation
SO ₂ I _a	$ \begin{array}{ccccccc} A_0 & \longrightarrow & A_1 & \longrightarrow & A_2 & \longrightarrow & I_a \\ & & \downarrow & & & & \uparrow \\ & & B_1 & \longrightarrow & B_2 & \longrightarrow & B_3 \end{array} $	55 % 60 %	258 °C	Dioxane Tétrahydrofurane chloroforme
SO ₂ I _b	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & & & I_b \\ & & & & & & \uparrow \\ B_0 & \longrightarrow & B_1 & \longrightarrow & B_2 & \longrightarrow & B_3 \end{array} $	80 %	262 °C	Chloroforme cyclohexanone
—	$ \begin{array}{ccccccc} A_0 & \longrightarrow & A_1 & & & & I_a \\ & & \downarrow & & & & \uparrow \\ & & B_1 & \longrightarrow & B_2 & \longrightarrow & B_3 \end{array} $	60 %	232 °C	chloroforme dioxane cyclohexanone
— O —	$ \begin{array}{ccccccc} A_0 & \longrightarrow & A_1 & \longrightarrow & A_2 & & I_a \\ & & & \swarrow & & & \uparrow \\ & & B_1 & \longrightarrow & B_2 & \longrightarrow & B_3 \end{array} $	75 %	109 °C	heptane
— CO — I _a	$ \begin{array}{ccccccc} A_0 & \longrightarrow & A_1 & & & & I_a \\ & & \downarrow & & & & \uparrow \\ & & B_1 & \longrightarrow & B_2 & \longrightarrow & B_3 \end{array} $	55 %	204 °C	toluène Monoglyme
— CO — I _b	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & & & I_b \\ & & & & & & \uparrow \\ B_0 & \longrightarrow & B_1 & \longrightarrow & B_2 & \longrightarrow & B_3 \end{array} $	80 %	236 °C	chloroforme cyclohexane dioxane
	$ \begin{array}{ccccccc} A_0 & \longrightarrow & A_1 & \longrightarrow & A_2 & & I_a \\ & & & \swarrow & & & \uparrow \\ & & B_1 & \longrightarrow & B_2 & \longrightarrow & B_3 \end{array} $	70 %	142 °C	hexane heptane
— S —	$ \begin{array}{ccccccc} A_0 & \longrightarrow & A_1 & \longrightarrow & A_2 & & I_a \\ & & & \swarrow & & & \uparrow \\ & & B_1 & \longrightarrow & B_2 & \longrightarrow & B_3 \end{array} $	50 %	211 °C	trichloréthylène
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{ccccccc} A_0 & \longrightarrow & A_1 & \longrightarrow & A_2 & & I_a \\ & & & \swarrow & & & \uparrow \\ & & B_1 & \longrightarrow & B_2 & \longrightarrow & B_3 \end{array} $	60 %	82 °C	éther de pétrole

TABEAU III : Synthèse et caractérisation des bichloro-2 benzothiazoles

II - PROPRIÉTÉS DES NICKEL-2 CARBONYLS

II.1. Purification

Les réactions de polymérisation effectuées sont destinées ces produits purifiés et effectuées dans de bonnes conditions que si on utilise des produits de haute pureté. Pour cela, on a eu recours en particulier à la purification des carbonyls nickelés. Ils ont été plusieurs cristallisations successives dans l'éther sec et en général des hydrocarbures du type éthylique ou butylique (tableau III). Le contrôle de ces produits est contrôlé par chromatographie sur colonne solide (silice 6061 ou alumine 6061) avec des éluants variés selon la nature, la table IV précise le support et la nature de l'élément révélateur à chaque composé distillé. Les chromatogrammes sont réalisés en lumière ultraviolette (254-360 m μ). Le produit est obtenu pur, s'il s'agissait plus ou moins d'un mélange d'isomères ou d'absorbance à colonne + 100%, pour préciser les petites quantités de monomère mais on peut effectuer une séparation par colonne de séparation en utilisant comme éluant le chloroforme ou le toluène ou le xylène.

(tableau IV)

Jonction J	Support	Eluant
SO ₂ (I _a)	SiO ₂ Kodak 6060 Al ₂ O ₃ " 6063	Benzène/T.C.C. 50/50
SO ₂ (I _b)	SiO ₂ Kodak 6060 Al ₂ O ₃ " 6063	Benzène/chloroforme 80/20
CO (I _a)	SiO ₂ Kodak 6060	Benzène/T.C.C.
CO (I _b)	SiO ₂ Kodak 6060 Al ₂ O ₃ " 6063	Benzène
—	SiO ₂ Kodak 6060 Al ₂ O ₃ " 6063	Benzène/T.C.C. 50/50
- O -	SiO ₂ " 6060 Al ₂ O ₃ " 6063	Benzène/T.C.C. 50/50 " 40/60
- S -	SiO ₂ Kodak 6060	Benzène/chloroforme 80/20
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	SiO ₂ Kodak 6060	Benzène/T.C.C. 30/70

TABLEAU IV : T.C.C. = Tétrachlorure de carbone

Chromatographie sur couche mince de bichloro-2 benzothiazole

II.2. Caractérisation

En plus de l'analyse élémentaire dont les résultats sont rapportés dans la partie expérimentale, la structure des bichloro-2 benzothiazoles a été confirmée par spectrométrie infra-rouge et résonance magnétique nucléaire sur le proton.

Les caractéristiques infra-rouge sont rapportées dans le tableau V. Les principales bandes qui nous ont permis de confirmer la nature de ces composés sont : la vibration de valence $\nu_{C=N}$ du cycle thiazolique située vers 1480 cm^{-1} , une bande du cycle thiazolique non attribuée de manière précise située vers 1440 cm^{-1} , les vibrations hors du plan des C-H aromatiques caractéristiques de la substitution 1-2-4 et les bandes propres de chaque rotule J. Il existe d'autres bandes caractéristiques du motif benzothiazole mais très variables en position et en intensité ; elles ne permettent donc pas une identification aussi précise.

Les spectres ont été faits à l'état solide par pastillage dans le bromure de potassium (concentration : 0,5 %).

- On peut remarquer la très grande stabilité en position de la bande $\nu_{C=N}$ qui est peu sensible à la nature de la rotule J ; ce résultat est différent des observations faites lorsque le substituant en position 2 est une autre fonction comme par exemple un groupe méthyle (19). Cependant la position de cette bande varie beaucoup suivant la nature du substituant en α de l'azote, la comparaison des tableaux I, II et V ainsi que le rappel du tableau VI montrent que l'on a un déplacement de $30\text{ à }50\text{ cm}^{-1}$ quand on passe du groupement amine à une fonction mercaptan et de 50 cm^{-1} environ quand on passe du groupement amine au chlore. L'amplitude de ce déplacement semble être proportionnelle à l'importance de l'effet ^+M du substituant.

(Tableaux V et VI)

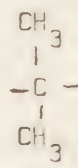
Jonction	ν C=N cm^{-1}	cycle thiazolique cm^{-1}	γ CH cm^{-1}		J cm^{-1}
			2 H adj.	1 H libre	
SO ₂ I _a	1470	1440	825	880	1160 v. as. 1315 v. sym.
SO ₂ I _b	1480	1435	820	880	1140 1330
CO I _a	1480	1450	840	890	1650
CO I _b	1480	1410	830	895	1640
—	1480	1435	800	875	—
	1480	1445	820	865	2920
- O -	1480	1445	830	860	1255
- S -	1480	1435	830	880	—
	1480	1445	825	885	2980

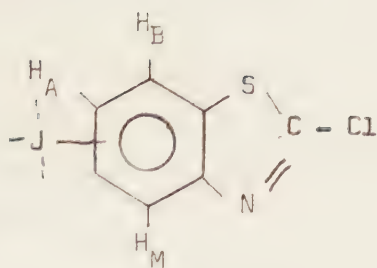
TABLEAU V : Bandes caractéristiques en I.R. des bichloro-2 benzothiazoles définis par la nature de leur jonction J.

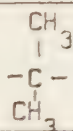
X J	$\text{NH}_2 \quad \text{cm}^{-1}$	$\text{S H} \quad \text{cm}^{-1}$	$\text{Cl} \quad \text{cm}^{-1}$
SO_2 I_a	1515	1480	1470
CO I_a	1525	1460	1480
$-\text{O}-$	1540	1485	1480
	1525	1460	1480
$-\text{S}-$	1525	1470	1480
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1530	1480	1480

TABLEAU VI : Variation de la position de la bande $\gamma \text{ C}=\text{N}$ (exp cm^{-1})
 en fonction du substituant en position 2.

La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire effectuée sur les protons apporte la preuve définitive de la structure des monomères dichlorés, le tableau VII indique le déplacement chimique des protons aromatiques et leur constante de couplage quand il a été possible de les calculer simplement. Le solvant est le deutérochloroforme quand la solubilité le permet ou l'acide trifluoroacétique. La résonance magnétique nucléaire, effectuée uniquement sur le proton ne peut donner de renseignements supplémentaires. Cette opération portant sur le carbone 13 ou le fluor d'un bifluoro-2 benzothiazole permettrait de mettre en évidence l'influence de la rotule J sur la réactivité des monomères.

(Tableau VII)



Jonction J	δ_A	δ_B	δ_M	δ_x	J_{AB}	J_{AM}	J_{BM}	Solvant
SO_2 (I_a)	8,07	8,07	8,50		très faibles			CDCl_3 (T.M.S.)
SO_2 (I_b)	8,13	8,15	8,80			1	1	A.T.F. (T.M.S.)
—	8,10	8,31	8,19		8,5	1,5	0,5	A.T.F. (T.M.S.)
- O -	7,22	7,96	7,41		8,9	2,55	0,55	CDCl_3 (T.M.S.)
CO (I_b)	8,17	8,17	8,60			0,9	0,9	A.T.F. (T.M.S.)
	7,37	7,83	7,70	1,62 2,41	8,40	1,75	0,4-0,5	CDCl_3 (T.M.S.)
- S -	7,65	8,02	8,25		8,4	1,7	0,5	CDCl_3 (T.M.S.)
	7,29	7,89	7,66	1,83	8,4	1,3	0,5	CDCl_3 (T.M.S.)

δ exprimé en p.p.m. ; J exprimé en c.p.s

CDCl_3 = chloroforme deutérié. A.T.F. = acide trifluoroacétique

T.M.S. = Tétraméthylsilane

Valeurs des déplacements chimiques (δ) et des constantes de couplage des protons dans les bichloro-2 benzothiazoles et des constantes de couplage J des protons.

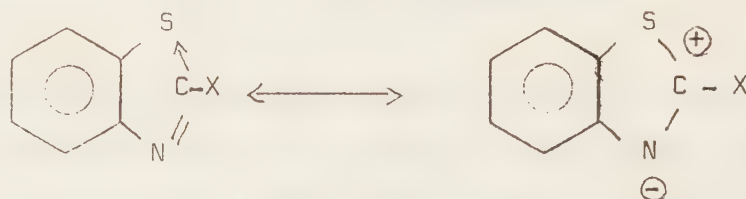
- TABLEAU VII -

II .3. Réactivité des bichloro-2 benzothiazoles

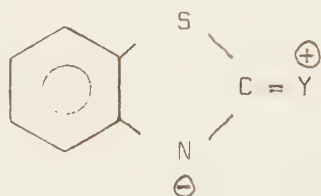
Les thiazoles et les benzothiazoles sont caractérisés par l'électrophilie très marquée du carbone en position 2. La faible densité électronique de ce site est due au voisinage des deux hétéroatomes (N, S) conjuguant leurs effets électroattracteurs :

1/ - L'atome d'azote est hybridé en sp_2 et possède donc un effet ^-M prononcé.

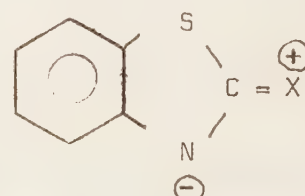
2/ - L'atome de soufre agit par son effet inductif négatif. Ces deux influences simultanées peuvent être représentées par les formes mésomères suivantes :



Cette particularité rend le cycle sensible aux agents nucléophiles et permet des réactions de substitution lorsque le groupe sortant X^- est une espèce stable comme un ion halogénure ou un ion phénolate et si le groupe entrant Y est meilleur donneur d'électrons (effet ^+M) que le groupe X de manière à rendre la forme mésomère suivante plus probable.



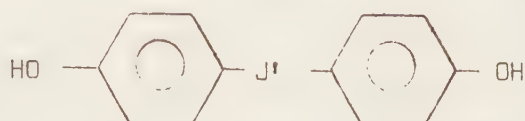
plus probable



moins probable

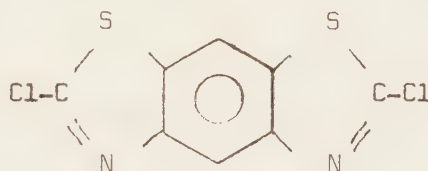
Par exemple, il est possible de remplacer un groupe phénoxy en position 2 par un groupement amino ou phénylamine (20). Si X est un halogène comme le chlore, la substitution se fait facilement par des nucléophiles tels que les amines, les anions alcoolates et les sulfures ; quelques auteurs ayant plus particulièrement utilisé ces réactifs, signalent ces substitutions comme complètes.

Il était donc logique de penser que des structures à deux hétéro-cycles comme les bichloro-2 benzothiazoles pouvaient conduire à des enchaînements macromoléculaires s'ils sont mis en présence, dans certaines conditions, de réactifs à double site nucléophile comme les biphénates ou les diamines. C'est ce qui nous a amené à étudier la possibilité d'une polysubstitution nucléophile des monomères décrits précédemment avec les biphénates obtenus à partir des biphénols de formule générale :



(J' étant défini comme la rotule J des bibenzothiazoles)

Avant d'entreprendre l'étude des réactions de polycondensation, il était nécessaire de voir si elles étaient possibles et conduisaient bien aux produits cherchés. C'est ce que nous avons montré dans un travail précédent (21) qui décrivait les enchaînements polyhétérocycliques obtenus par polycondensation des biphénates avec un monomère particulier, le dichloro-2,6 benzobithiazole (-1, 2, 5, 4)



Dichloro-2,6 benzobithiazole (1, 2, 5, 4)

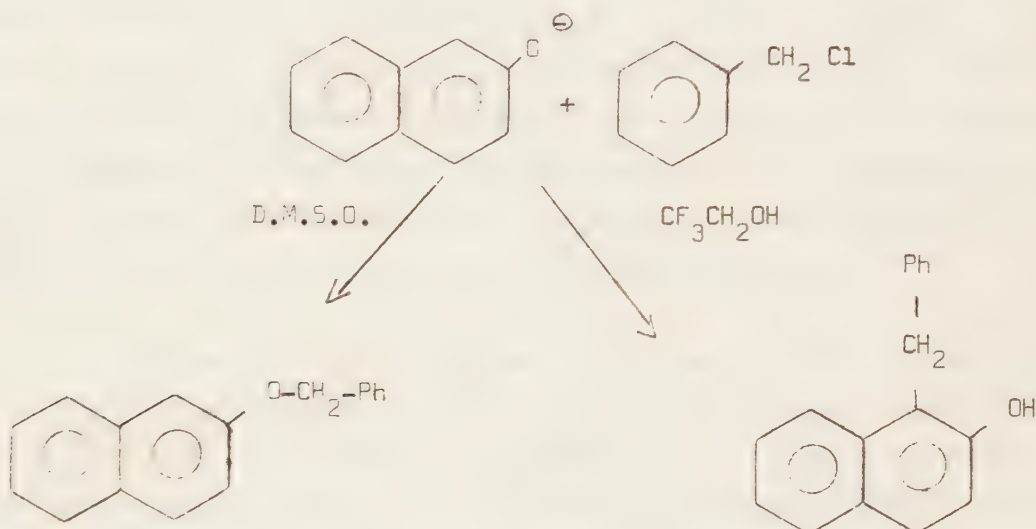
Dans le cas des bibenzothiazoles (-5,5' et -6,6'), objets de ce travail, nous avons commencé par réaliser avec quelques monomères des condensations simples avec des phénates monofonctionnels possédant un substituant en para de nature semblable à celle de la jonction J' des biphénols pour les raisons suivantes :

1/ - Faire des molécules modèles possédant les mêmes bandes infrarouge que le polycondensat, afin de vérifier la structure du polymère par simple superposition des spectres.



2/ - Vérifier si la réactivité des bichloro-2 benzothiazoles est bilatérale. Les réactions sur un site double n'étant jamais simultanées, la mobilité d'un atome de chlore peut être différente suivant que l'autre chlore a ou n'a pas réagi. Dans le cas d'une trop grande différence de réactivité, un rendement quantitatif ne serait pas atteint, ce qui ne permettrait pas d'envisager une réaction de polycondensation.

3/ - Vérifier si selon le phénol utilisé ou les conditions opératoires, l'atome nucléophile est toujours l'atome le plus électronégatif c'est-à-dire, si la fixation sur le carbone 2 de l'hétérocycle se fait toujours par l'oxygène et non pas par un carbone du cycle. Les deux réactions sont possibles ainsi que le montre le processus suivant (22)



Les composés monohydroxylés utilisés sont le phénol, le paracrésol et le paraphénylphénol, ces deux derniers constituant les modèles respectifs du biphenol A et du dihydroxy-4,4' diphényle. Les essais ont été réalisés sur les phénates de sodium ou potassium dérivant de ces phénols, dans des solvants aprotiques comme le diméthylsulfoxyde et dans des milieux protiques tels que l'éthanol ou le glycol, déshydratés par entraînement azéotropique. La température de réaction se situe entre 80 et 150 °C, la limite inférieure étant souvent imposée par la solubilité du monomère.



Dans le diméthylsulfoxyde, la réaction est très rapide, et le biphénoxy-2 précipite quantitativement en une demi-heure. L'analyse élémentaire et la spectroscopie infra-rouge confirment que la structure des composés obtenus résulte bien de la fixation par l'oxygène.

Dans les solvants protiques et en particulier dans le glycol, on n'observe pratiquement aucune réaction, même au bout de plusieurs heures et on retrouve la plus grande partie des monomères de départ. Ce résultat peut s'interpréter en admettant que les ions phénolates sont très solvatés par liaison hydrogène dans les solvants protiques ce qui paraît surprenant étant donné la taille et la délocalisation de ces anions. On peut également supposer que cet effet de solvant provient d'une différence de solvatation des cations (Na^+ ou K^+) qui donnerait une interaction plus forte avec des solvants aprotiques fortement dipolaires comme le diméthylsulfoxyde. Dans ces solvants la dissociation du phénate serait donc meilleure et donnerait un anion plus libre et par conséquent plus réactif. Que l'action du solvant porte sur l'anion ou le cation, il semble impossible de réaliser une polycondensation dans les milieux aprotiques ; au contraire les solvants aprotiques permettent d'espérer de bons résultats compte tenu de la vitesse de substitution observée et des rendements obtenus.

Dans les solvants aprotiques, la vitesse de réaction est telle qu'il n'a pas été possible de déceler une influence quelconque de la rotule sur la réactivité des monomères. Cependant certains auteurs ont étudié l'action des substituants du cycle aromatique de divers halogéno-2 benzothiazoles sur la mobilité de l'halogène et ils ont montré que cette influence peut être considérable. Nous rapportons dans le tableau VIII quelques valeurs des vitesses relatives de substitution nucléophile se rapportant à divers chloro-2 benzothiazoles possédant des substituants divers en position 5 ou 6 ; ces valeurs ont été calculées à partir de la référence (23), le nucléophile employé est l'ion méthoxyde dans le méthanol.

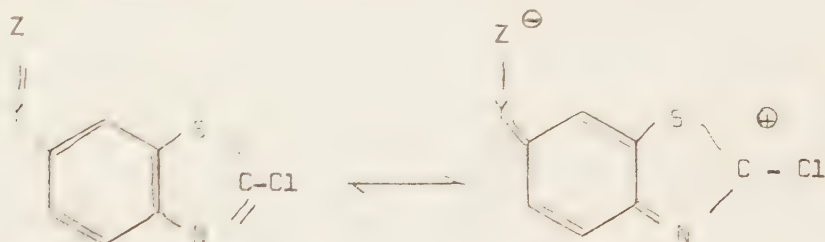
(Tableau VIII)



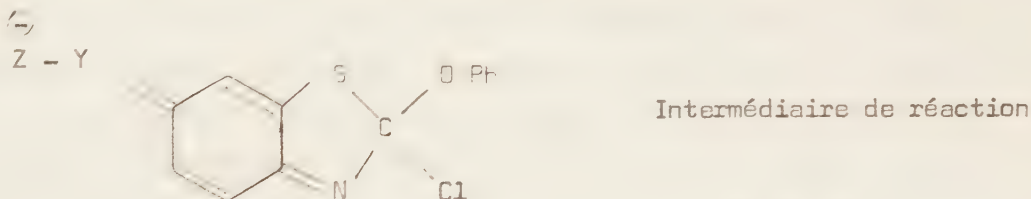
Substituant	Vitesse relative
H	1
6-CH ₃	0,4
5-CH ₃	0,7
6-OCH ₃	0,17
5-OCH ₃	0,8
6-SO ₂ CH ₃	170
6-NO ₂	520
5-NO ₂	160

TABEAU VIII : Vitesse relative des chloro-2 benzothiazoles vis-à-vis de l'ion méthanolate.

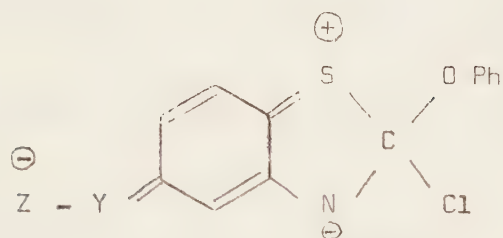
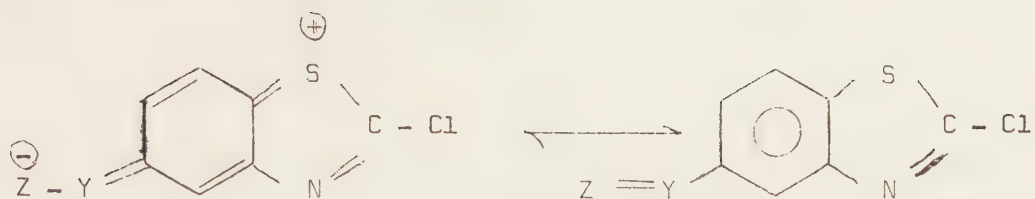
Il ressort clairement qu'un substituant à effet ^-M placé en position 6 accélère fortement la réaction de substitution, sans doute, par apport de la forme mésomère supplémentaire suivante :



et plus certainement par stabilisation du composé intermédiaire mis en jeu dans toutes les substitutions nucléophiles bimoléculaires aromatiques.

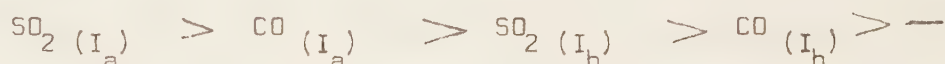


Au contraire un groupement à effet ^+M a une influence inhibitrice. L'effet accélérateur des substituants électroattracteurs se retrouve lorsqu'ils sont en position 5, mais à un degré moindre, et il est possible de l'expliquer par un effet inductif transmis par résonance



Intermédiaire de réaction

A l'aide de ces conclusions, on peut prévoir grossièrement l'ordre de réactivité des bichloro-2 benzothiazoles suivant la nature et la position de leur rotule



Dans le tableau IX nous rapportons quelques modèles préparés en précisant leur point de fusion. Leur structure est vérifiée par spectrométrie infra-rouge : nous avons relevé quelques bandes d'absorption caractéristiques de l'hétérocycle qui sont : la vibration de valence $\nu_{\text{C=N}}$ et une bande attribuée au cycle thiazolique ; les autres bandes caractéristiques sont : la vibration de valence de la liaison éther, les bandes propres à la rotule et enfin les vibrations hors du plan des CH aromatiques.

(Tableau IX)

J	Phénol	$\nu_{C=N}$	cycle benzothiazole ($\nu_{C=C}$)	ν_{C-O-C}	γ_{CH}	J	F °C
CO (Ib)	p.crésol	1525	1490	1240	890 830 810	1650	193°
CO (Ib)	p.phényl- phénol	1525	1500	1200	880 840 810	1650	192°
	p.crésol	1525	1500	1220	880 830 810	2920	155°
SO ₂ (Ia)	phénol	1520	1490	1225	885 820 800	1290 1140	164°

TABEAU IX : Bandes caractéristiques de quelques modèles obtenus
à partir de phénolates simples.

LES METHODES de POLYCONDENSATIONI - LES DIVERS PROCEDES de POLYCONDENSATION

A priori, la polycondensation des bichloro-2 benzothiazoles avec les biphénols ou biphénates, peut être réalisée de différentes manières. Dans ce paragraphe nous exposons les techniques utilisables en discutant leur chance de succès, dans le cas de ces monomères particuliers.

I.1. Polycondensation en masse

Nous avons vu dans la première partie que la préparation de modèles pouvait s'effectuer par fusion des monomères avec un phénol à une température supérieure à 200 °C ; il se produit alors un fort dégagement de gaz chlorhydrique. Il est donc naturel d'envisager cette méthode pour l'élaboration d'un enchaînement macromoléculaire. Ce procédé a l'avantage d'être très simple, mais dans notre cas, ne donne pas entière satisfaction. Si on fond un mélange équimoléculaire d'un bichloro-2 benzothiazole et de biphénol A et qu'on le porte quelques minutes seulement à 200 °C sous atmosphère inerte, on observe encore un violent dégagement de gaz chlorhydrique indiquant que la polycondensation est possible, mais au bout de dix minutes la masse jaunit en s'épaississant et devient brune après vingt minutes de réaction et est alors pratiquement solide. Si l'expérience est renouvelée sous vide partiel, à cette même température, on observe le même phénomène; il faut pourtant observer que dans ces conditions, les monomères se subliment en quantité non négligeable ce qui a pour effet de détruire la stoechiométrie de la masse réagissante. Dans les deux cas, le polycondensat obtenu ne présente pas les caractéristiques d'un polymère à haut poids moléculaire, même si l'expérience est poursuivie pendant plusieurs heures. La viscosité inhérente mesurée dans l'acide dichloracétique à 25 °C (concentration de 0,5 %) ne dépasse jamais 1 ml/g. et le produit obtenu est toujours très coloré. Ces résultats rejoignent ceux établis par G.F. EHLERS et J.D. RAY (24) qui ont étudié la polycondensation en masse de divers composés dichlorotriaziniques avec des diamines ; tous les composés obtenus sont colorés

alors que leur structure attendue ne permet aucune justification de ce phénomène ; par ailleurs l'analyse élémentaire des échantillons préparés indique un fort pourcentage de chlore.

On doit remarquer que le gaz chlorhydrique peut réagir sur les polybenzothiazoles, qui sont des polybases en rendant le carbone 2 plus électrophile.

Cette réaction parasite risque de provoquer, aux températures où on opère, l'ouverture de certains cycles et la formation de produits indésirables inhibant la réaction.

Nos essais, suivant cette méthode, n'ont pas été poursuivis, il nous semble pourtant qu'elle ne doit pas être abandonnée. Il est possible, peut-être, d'améliorer les résultats obtenus par la préparation d'un prépolymère que l'on pourrait étaler sous forme de vernis, puis de poursuivre la réaction à température élevée, le dégagement de gaz chlorhydrique étant facilité par la surface d'évaporation plus grande.

On peut également envisager des monomères d'un autre type comme les biphénoxy-2 benzothiazoles formés à partir d'un phénol volatil qui pourrait facilement s'éliminer sous vide par chauffage avec un biphénol moins entraînable, ceci éviterait la protonation des azotes hétérocycliques par le groupe sortant, éliminant par là-même, une réaction parasite indésirable.

I.2. Polycondensation interfaciale

Cette méthode de polycondensation est bien adaptée au cas où les monomères utilisés sont sublimables. Cependant le succès d'un tel procédé est lié à la forte réactivité des monomères employés et la mise au point d'un bon couple de solvants non miscibles. Nous avons tenté l'expérience par action d'un bichloro-2 benzothiazole dissous dans le nitrobenzène sur une solution aqueuse d'un biphénate à température ordinaire, soumise à une vive agitation. Nous n'avons constaté aucune réaction instantanée, ni même au bout de quelques heures. Il semble donc que cette méthode ne soit pas adaptée à nos monomères.

Il faut cependant être prudent et ne pas conclure trop hâtivement à l'inefficacité de cette méthode ; en effet, si on compare les bichloro-2

benzothiazoles aux bichlorotriazines, la réactivité des chlores est au moins égale, pourtant L.G. PICKLESIMER et T.F. SAUNDERS (25) ont obtenu des polycondensats à l'interface séparant une solution organique de dichloro-2,4-phényl-6 S.triazine et une phase alcaline aqueuse contenant un biphénol. Il faut remarquer que dans le cas de nos monomères, l'insuccès de la méthode peut provenir, comme nous l'avons montré dans la première partie, de la faible réactivité des biphénates en milieu protique : ces anions sont sans doute très solvatés en phase aqueuse. Les amines aromatiques moins sensibles à la solvatation devraient mieux convenir, mais elles présentent l'inconvénient d'être très peu solubles dans l'eau. De toute façon ce procédé convient plus particulièrement à la préparation des polyamides à partir de chlorure d'acide dont la réactivité est beaucoup plus forte que celle des dérivés dichlorés précédents.

1.3. Polycondensation en solution à température élevée

C'est un procédé particulier qui a déjà été utilisé avec succès par R. AUDEBERT et J. NEEL (26) pour la polycondensation des chlorures de cyanuryles avec des diamines aromatiques et des biphénols ; dans un précédent travail, nous l'avons expérimenté dans le cas du bichloro-2,6 benzo-bithiazole (-1, 2, 5, 4) avec quelques biphénols. Il consiste à faire réagir à température élevée, dans un solvant inerte, des quantités stoechiométriques de monomère dichloré et de biphénol, en présence d'un accepteur d'acide dispersé dans le milieu réactionnel. Le premier mécanisme qui vient à l'esprit est celui où le phénol serait le nucléophile qui attaque le carbone en α de l'azote hétérocyclique, provoquant un dégagement de gaz chlorhydrique comme dans la polycondensation en masse, mais dans ce cas, la réaction se trouverait déplacée par consommation de l'acide formé par l'intermédiaire de l'accepteur.

Cependant, comme nous le verrons plus loin, nous pensons que le nucléophile pourrait être l'ion phénate formé en petite quantité par action du phénol sur l'accepteur alcalin. La difficulté de la méthode provient du choix du solvant qui doit être stable aux températures élevées, bon solvant des monomères et inerte vis-à-vis d'eux ; par ailleurs l'accepteur d'acide doit être choisi de manière à remplir ces mêmes conditions. Nous avons largement utilisé cette méthode, les résultats sont exposés dans un prochain paragraphe.

1.4. Polycondensation en solution avec des biphénates

L'étude de la réactivité de nos dichloro-2 benzothiazoles permet d'envisager le succès de cette méthode. Les biphénates peuvent être préparés à part, ou in situ, juste avant de réaliser la polycondensation avec les composés dichlorés. Les conditions opératoires exigent l'utilisation d'un milieu anhydrique, un solvant des biphénates et une température de réaction voisine de 100 °C. Le procédé a déjà été utilisé par plusieurs auteurs (27) avec succès, notamment pour la préparation de polysulfones. Comme l'avons nous-même expérimenté sur trois des monomères, les résultats obtenus font l'objet d'un prochain paragraphe.

II - POLYCONDENSATION en SOLUTION à TEMPERATURE ELEVÉE

Cette technique de polycondensation exige des solvants purs, anhydres que l'on doit utiliser sous atmosphère inerte (azote sec) afin d'éviter leur oxydation à température élevée. Par ailleurs les monomères doivent satisfaire à un haut degré de pureté.

Nos essais ont porté principalement sur le dichloro-2 benzothio-lyl)-6,6' sulfone condensé avec les trois biphénols suivants : bisphénol A, dihydroxy-4,4' diphényle, dihydroxy-4,4' diphénylsulfone. D'autres monomères ont également été étudiés, mais étant donné l'intérêt pratique peu important de cette technique par rapport à la suivante, nous ne les avons pas tous utilisés.

Les conditions optimales d'obtention d'un polycondensat ont été recherchées dans divers solvants, à différentes températures et en faisant varier certains autres paramètres comme la concentration des monomères dans le milieu réactionnel et le pourcentage d'accepteur d'acide.

II.1. Influence de la nature du solvant

La première hypothèse qui vient à l'esprit quand on étudie ce type de réaction est que le phénol est le véritable nucléophile, et qu'il se condense avec le dérivé dichloré en libérant du gaz chlorhydrique. C'est pourquoi nous avons tout d'abord pensé que les solvants basiques faciliteraient

action en jouant le rôle d'accepteur d'acide. En outre, la N,N'-diméthylacétamide, très utilisée pour préparer les polyamides, nous avons constaté l'apparition rapide de réactions parasites donnant naissance à des goudrons lorsque l'on opère à des températures variant de 120 ° à 160 °C. Un essai à blanc effectué à 140 °C, portant sur le bis(chloro-2 benzothiazolyl)-6,6' sulfone dissous dans la N-méthylpyrrolidone en absence de phénol, montre l'apparition d'une couleur rouge-violette qui évolue rapidement vers le noir. Ces phénomènes parasites intervenant dans ces milieux, sont sans doute dûs à une réaction entre le solvant et le composé dichloré.

Dans le diméthylsulfoxyde, on observe un effet semblable si l'on opère au dessus de 140 °C ; W.N. EPSTEIN et F.W. SWEAT (28) ont montré que ce solvant se comporte comme un oxydant notamment vis-à-vis des hydrocarbures et se décompose au dessus de 150 °C au bout de 10 à 15 heures. Dans ces conditions il est donc inutilisable dans ce procédé de polycondensation. D'autres solvants aprotiques comme l'hexaméthylphosphotriamide et le sulfolane ont été également employés sans succès (entre 150 et 180 °C, on ne constate le début de condensation après 30 heures de réaction).

Le caractère basique de ces solvants ne semble donc pas suffisant pour capter le gaz chlorhydrique supposé formé. C'est la raison pour laquelle nous avons repris nos essais dans le diméthylsulfoxyde et l'hexaméthylphosphotriamide qui ne donnent pas de réactions secondaires (à une température inférieure à 140 °C), mais cette fois en présence d'un accepteur d'acide plus puissant. Ce dernier est choisi de manière à ne présenter aucun caractère nucléophile ce qui est le cas pour les carbonates alcalins mis en œuvre par rapport à la stoechiométrie de la réaction. Quelques résultats encourageants ont été obtenus en opérant à 120 °C pendant cinquante heures. Dans ces conditions, il précipite, dans le milieu réactionnel, un produit blanc avec un rendement faible (20 à 25 %) et qui fond au voisinage de 300 °C ($\eta_{inh.} = 5 \text{ ml/g}$; $c = 0,5 \%$ dans l'acide dichloracétique à 25 °C). L'expérience faite à température plus élevée donne des résultats semblables.

Toute une série d'essais a alors été effectuée dans d'autres solvants choisis dans la catégorie des hydrocarbures ou des éthers, aromatiques et aliphatiques présentant un haut point d'ébullition et une grande inertie.

au tableau 2 sont les meilleurs résultats obtenus. On a pu constater au cours de la réaction (20 h.) et les rendements indiqués dans le tableau, correspondent à cette fraction insoluble ; dans la partie soluble, on retrouve les monomères de départ réagés à des oligomères de faible masse moléculaire.

J	J'	Solvant	Température °C	Durée de la réaction en Heures	Rendement en %	Viscosité inhérente ml/g.
$SO_2(I_a)$	$\begin{array}{c} O_2 \\ -C- \\ O_2 \end{array}$	Acéline	180°	80	12 %	12
"	"	Pseudocouène	145°	100	67 %	61
"	"	D.E.G.	193°	70	2 %	8
"	"	Acéline	140°	80	2 %	-
"	"	Vérotrole	150°	100	35 %	20
$SO_2(I_a)$	—	Pseudocouène	150°	110	30 %	20
$SO_2(I_a)$	—	Vérotrole	145°	110	55 %	80
$SO_2(I_a)$	CO_2	Pseudocouène	145°	100	70 %	18
$SO_2(I_a)$	CO_2	Vérotrole	145°	144	73 %	55

TABLERAL 2 : D.E.G. = Diéthylène glycol

Influence de la nature du solvant sur la viscosité inhérente du polycondensat (C = 0,5 %, acide dichloracétique à 25°C)

accepteur d'acide : CO_3Na_2 : 300 % d'excès

concentration des monomères : 1/60 M/l.

L'examen des résultats, montre l'impossibilité de prévoir le solvant qui donnera les meilleurs résultats pour un couple de monomères. Ainsi le pseudocumène semble convenir à la préparation du polycondensat obtenu à partir du bis(chloro-2 benzothiazolyl)-6,6'sulfone et du bisphénol A, tandis que le vératrole est utilisé avec succès à partir du même composé dichloré et deux autres bisphénols étudiés. Dans ces conditions, les polymères présentent une viscosité relativement élevée ; si on intervertit les deux solvants, les résultats sont médiocres.

II.2. Influence de l'accepteur d'acide

Nous avons fait varier la nature de l'accepteur d'acide afin de constater son influence sur le rendement de la réaction et sur la viscosité du polycondensat. Il semblait préférable d'utiliser un accepteur d'acide soluble dans le milieu réactionnel afin d'assurer un meilleur contact avec les produits réagissants. Seules les amines répondent à cette condition, mais on doit exclure les amines primaires et secondaires qui se condensent avec les monomères dichlorés. Parmi les amines tertiaires, nous avons choisi la tributylamine ($E_b = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$), sa faible volatilité lui permettant de rester en solution aux températures élevées. Les autres accepteurs utilisés sont des composés alcalins minéraux comme les carbonates de sodium et de potassium ou le métaborate de potassium. Les bases minérales comme la soude et la potasse sont à éliminer, car elles transforment les bis(chloro-2 benzothiazolyl)-6,6'sulfones en dihydroxy-2 benzothiazoles. Le tableau XI indique les résultats obtenus avec ces différents agents captants dans la polycondensation du bis(chloro-2 benzothiazolyl)-6,6' sulfone avec le bisphénol A.

(Tableau XI)

Nature de l'accepteur d'acide	Solvant	Température °C	Durée en heures	η inhérente en ml/g	Rendement %
$\text{CO}_3 \text{ Na}_2$	Pseudocumène	145°	100	61	67 %
$\text{CO}_3 \text{ K}_2$	Pseudocumène	145°	100	63	68 %
$\text{B}_2\text{O}_4 \text{ K}_2$	Pseudocumène	150°	100	9	14 %
N (But.)_3	Pseudocumène	150°	30	---	---

TABLEAU XI : Influence de la nature de l'accepteur d'acide
 N (But.)_3 tributylamine
concentration en monomère : 1/60 M/l.
" Accepteur : 300 % en excès

On constate que la tributylamine ne conduit pas à un polycondensat : le milieu réactionnel noircit fortement après quinze heures de réaction sans qu'une précipitation notable intervienne. Ce phénomène est certainement dû à la nucléophilie de l'amine, suffisante pour permettre l'attaque du carbone 2 et former un sel quaternaire qui se décompose à température élevée. Parmi les bases minérales, seuls les carbonates alcalins permettent l'obtention d'un polycondensat de viscosité élevée et avec un bon rendement, bien que les métaborates alcalins soient de basicité comparable. Ces résultats rejoignent ceux établis par R. AUDEBERT et J. NEEL qui ont également mis en évidence la supériorité des carbonates alcalins comme accepteurs d'acide dans la polycondensation de composés dichlorotriaziniques avec des biphénols et diamines suivant cette méthode particulière.

La supériorité des carbonates alcalins étant établie, un autre paramètre (la quantité d'accepteur d'acide) intervient dans la réaction de condensation. Nous avons étudié cette influence sur la viscosité et le rendement en faisant varier la quantité de carbonate de sodium dans la polycondensation du bi(chloro-2 benzothiazolyl)-6,6' sulfone, avec le dihydroxy-4,4' diphényle. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XII. Nous définissons l'excès d'accepteur d'acide de la manière suivante :

$$\% \text{ excès} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

m = quantité introduite dans le milieu réactionnel

m_0 = quantité théorique imposée par la stoechiométrie

$\frac{m - m_0}{m_0}$	13 %	15 %	110 %	200 %	300 %	400 %	600 %	700 %
Rendement %	62 %	60 %	65 %	54 %	70 %	73 %	70 %	76 %
η (ml/g) Viscosité inhérente	33	38	44	55	58	69	61	50

TABLEAU XII : Influence de l'excès de carbonate de sodium sur le rendement et la viscosité du polycondensat.

Concentration en monomère : 1/60 mole/litre

Durée de réaction voisine de 150 heures

Les viscosités inhérentes mesurées correspondent toujours à une concentration de 0,5 % dans l'acide dichloracétique. Bien que ces résultats ne soient pas très précis, à cause de l'hétérogénéité du milieu réactionnel (agitation, granulométrie du carbonate) il apparaît nettement que le polycondensat ne se fait dans de bonnes conditions (viscosité élevée, bon rendement) que si l'on utilise un fort excès de carbonate. Les conditions optimales sont atteintes pour une quantité de carbonate égale à quatre ou

cinq fois la quantité théorique nécessaire ; un excès plus important n'a pas d'influence notable sur le rendement et diminue curieusement la viscosité du polycondensat.

II.3. Influence du temps de réaction

Ce procédé de polycondensation est caractérisé par la lenteur de la réaction qui demande une durée d'une semaine environ pour obtenir le polycondensat avec un rendement appréciable et présentant des viscosités assez élevées. Pendant les vingt premières heures de réaction, on ne dépasse pas le stade des oligomères et plus de 95 % du polymère reste soluble dans le milieu réactionnel ; après ce délai la précipitation devient effective et la polycondensation se poursuit en phase hétérogène.

Nous avons réalisé divers essais au cours desquels la polycondensation a été arrêtée à des temps différents et on constate, après cinquante heures de réaction, une augmentation importante du précipité et de la viscosité. Le tableau XIII indique les résultats obtenus avec le couple : bisphénol A, bi(chloro-2 benzothiazolyl)-6,6' sulfone, la polycondensation étant effectuée dans le pseudocumène à 150 °C en présence de carbonate de sodium (400 % en excès).

Temps	30 h.	50 h.	100 h.	160 h.
Rendement %	64	70	80	85
$\eta_{inh.}$ (0,5g/ml)	0,17	0,31	0,70	0,95

TABEAU XIII : Influence du temps de réaction sur le rendement et la viscosité inhérente du polycondensat.
(concentration en monomère : 1/60 M/l)

Par ce procédé, la réaction a un caractère très hétérogène qui l'apparente à une polycondensation en phase gonflée bien que cela n'apparaisse pas nettement; en effet le polymère qui précipite ne se présente pas sous forme de gel, mais sous l'aspect d'une poudre très dispersée. La nature du solvant utilisé lors de ces réactions peut expliquer le fait que pour

chaque couple de monomères, il n'existe pratiquement qu'un solvant convenable qui conduise à un rendement et une viscosité acceptables du polymère ; c'est celui qui provoque le meilleur gonflement du polycondensat compte tenu de son pouvoir solvant et qui assure la meilleure diffusion entre le carbonate de sodium et les divers réactifs.

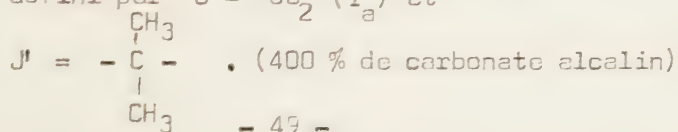
II.4. Influence de la température de réaction

Ce paramètre a une grande influence sur l'avancement de la réaction ; nous l'avons mis en évidence en étudiant la polycondensation du bi(chloro-2 benzothiazolyl)-6,6' sulfone avec le biphenol A : concentration en monomères de 1/60 moles/litre, solvant = pseudocumène, 400 % de carbonate de sodium en excès : ce sont les conditions opératoires optimales.

Une première constatation est la nécessité d'opérer au dessus de 80 °C pour que la dissolution des monomères soit totale, mais cette température est encore insuffisamment élevée pour obtenir un polycondensat. Les résultats rassemblés dans le tableau XIV montrent clairement que la viscosité du polymère augmente fortement avec la température. Les rendements réactionnels par contre ne varient pas sensiblement car le pouvoir solvant du pseudocumène diminue fortement à basse température en entraînant la précipitation d'oligomères. Nous avons observé le même phénomène avec d'autres couples de monomères.

Température °C	Durée Heures	Rendement %	$\eta_{0,5}$ ml/g.
100	98	76	12
130	120	71	31
145	100	67	61
150	100	80	70
(*) 180	50	96	28

TABEAU XIV : Influence de la température sur la viscosité du polycondensat défini par $J = SO_2(I_a)$ et



(*) Si on opère à une température proche du point d'ébullition du solvant, celui-ci est entraîné par balayage d'azote, ce qui provoque la concentration du milieu réactionnel et la précipitation prématurée du polycondensat en croissance.

II.5. Influence de la concentration en monomère

Les observations ont été faites sur trois couples de monomères, les résultats sont rapportés dans le tableau XV. Les conclusions que nous pouvons en déduire sont différentes de celles de R. AUDEBERT et J. NEEL qui constatent une augmentation de la viscosité de leurs polycondensats avec la concentration. Dans le cas des polybenzothiazoles, on observe au contraire une très forte augmentation de la viscosité lorsque l'on opère à plus faible concentration. La nature de ce phénomène ne paraît pas simple, néanmoins, comme nous le verrons plus loin, cet effet de dilution nous semble être une preuve que le véritable nucléophile n'est pas le biphénol mais sa base conjuguée.

J	J'	C mole/l	T °C	Durée heures	Rendement %	$\eta_{inh.}$ ml/g
SO ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1/20	150	160	64	18
"	"	1/40	150	164	60	42
"	"	1/60	150	100	67	61
"	"	1/60	150	160	85	95
SO ₂	SO ₂	1/20	150	168	65	17
"	"	1/36	150	156	56	30
"	"	1/40	150	150	54	28
"	"	1/60	145	144	73	55
SO ₂	-	1/20	145	160	71	20
"	"	1/40	150	168	72	31
"	"	1/60	145	168	55	80
"	"	1/60	145	110	73	69

TABEAU XV : Influence de la concentration des monomères sur la viscosité des polycondensats (500 % carbonate)

II.6. Conclusion

L'étude systématique précédente pose le problème de la connaissance du mécanisme réel de la polycondensation effectuée dans les conditions décrites. L'idée première permet d'envisager une substitution nucléophile aromatique bimoléculaire dans laquelle le phénol est le nucléophile. La condensation se fait avec un dégagement de gaz chlorhydrique piégé par un accepteur d'acide dans le but de déplacer l'équilibre de la réaction. Cependant plusieurs observations ne peuvent s'expliquer en adoptant ce mécanisme :

- Les carbonates alcalins semblent être les seuls accepteurs convenables, alors que dans beaucoup de réactions de condensation (exemple d'un chlorure d'acide avec une amine primaire) un solvant basique comme le diméthylsulfoxyde ou la diméthylformamide ou la présence d'une amine tertiaire suffit à capter l'acide chlorhydrique formé.

- Le temps de réaction paraît être indépendant du biphenol employé alors que la nucléophilie du biphenol A est très différente de celle du dihydroxy-4,4' diphenylsulfone ; cette différence devrait, à notre avis, être mise en évidence lors de réactions aussi lentes. Ceci semble indiquer que l'étape lente de la condensation n'est pas l'attaque du groupe hydroxyle sur le carbone 2 de l'hétérocycle, mais un autre processus préliminaire.

- L'effet de dilution augmente sensiblement la viscosité des polycondensats, c'est un effet inverse de ce qu'on peut attendre si on admet le phénol comme nucléophile, car une très forte concentration rapproche les conditions de celles d'une polycondensation en masse, en général plus rapide.

Deux mécanismes semblent être plus en accord avec ces particularités :

- La première serait un mécanisme SN_1 aromatique avec formation d'un carbocation plus ou moins libre correspondant à l'étape lente de la réaction et indépendante de l'acidité du phénol employé.



L'équilibre de la réaction serait déplacé vers ce carbocation par la présence d'un accepteur d'acide fort; cependant ce mécanisme n'explique pas l'effet de dilution, la lenteur de la réaction et le fait que la polycondensation n'ait pas lieu dans des solvants très dissociants comme le diméthylsulfoxyde favorable à ce type de réaction.

Nous pensons qu'il est plus vraisemblable de faire intervenir une substitution nucléophile bimoléculaire aromatique où le nucléophile serait au contraire l'ion phénolate. Sa formation constituerait un processus préliminaire par action du phénol sur les carbonates alcalins et seuls ces derniers seraient aptes à provoquer une telle réaction par déplacement de l'équilibre : dégagement de gaz carbonique ou formation de carbonate acide de sodium très insoluble. On expliquerait ainsi l'effet de la dilution, car les phénates formés sont très peu solubles dans les solvants utilisés et si on réduit la quantité de solvant, la proportion de phénate dissous diminue fortement. Par contre ces phénates sont solubles dans les solvants dissociants comme le diméthylsulfoxyde dans lequel nous devrions obtenir de bons résultats; cependant les biphénols utilisés sont trop peu acides et ne se transforment partiellement en phénates qu'à une température élevée à laquelle le solvant n'est plus stable. Enfin, la réaction devrait donner de meilleurs résultats en utilisant des oxydes métalliques comme l'oxyde de magnésium, très basique mais peu nucléophile. Nous n'avons pas fait d'essais avec ces composés, mais R. AUDEBERT et J. NEEL ont observé leur efficacité dans des polycondensations analogues. Par contre, suivant un tel mécanisme, la différence d'acidité des phénols devrait se manifester sur la durée de réaction.

Quel que soit le mécanisme réactionnel, les conditions optimales d'obtention d'un polymère de masse moléculaire élevée permettant sa mise en forme sont les suivantes : concentration en monomères : 1/60 moles/litre ; 400 à 500 % de carbonate alcalin en excès, température supérieure à 145 °C, durée de réaction d'environ une semaine.

Celles-ci donnent à l'ensemble du procédé un intérêt médiocre tant du point de vue pratique qu'économique surtout en raison de la lenteur de la réaction et des températures exigées. De plus les polycondensats

obtenus suivant cette technique présentent parfois des anomalies structurales mises en évidence par spectrométrie infra-rouge : il apparaît une bande d'absorption parasite au voisinage de 1700 cm^{-1} correspondant à une vibration de valence d'un groupement carbonylé ou acide. Il est possible d'éliminer l'impureté responsable de cette absorption en fractionnant le polymère, celle-ci se trouvant dans la portion contenant les faibles masses moléculaires, mais nous n'avons pas jusqu'ici réussi à déterminer sa nature exacte.

III - POLYCONDENSATION par METALLATION PREALABLE des BIPHENOLS

Cette technique a déjà été rapportée plusieurs fois dans la littérature notamment dans la préparation des polysulfones aromatiques où elle a été utilisée avec succès (29). Le procédé consiste à métaller un biphenol par une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin dans un solvant approprié et d'éliminer l'eau par distillation azéotropique en présence d'un hydrocarbure aromatique. On introduit ensuite la quantité stoechiométrique de monomère dichloré à la solution de phénate anhydre où l'excès d'hydrocarbure a été éliminé par distillation, et la condensation est effectuée à la température désirée.

Dans le cas de nos polybenzothiazoles, nous avons adopté le mode opératoire suivant : un mélange stoechiométrique de biphenol et d'hydroxyde de sodium ou potassium, dans un solvant aprotique, est porté à une température supérieure à celle du point d'ébullition de l'azéotrope eau-benzène. L'hydrocarbure est ajouté en fort excès de façon à éliminer totalement l'eau présente. Lorsque cette opération est terminée, le phénate précipite sous forme de produit blanc dans le milieu et ne s'y redissout qu'après élimination totale de l'hydrocarbure. Le liquide devient alors jaune clair, cette coloration est vraisemblablement due à la formation de complexes entre le solvant aprotique et le sel formé. La solution est ensuite portée à la température choisie pour effectuer la polycondensation avec le bichloro-2 benzothiazole qui est introduit à l'état solide dans le milieu réactionnel soumis à une vive agitation. La réaction se fait sous atmosphère inerte afin d'éviter toute oxydation, en particulier celle du solvant. Dès l'introduction du composé bichloré, la réaction commence et cela se traduit généralement par la précipitation plus ou moins rapide du polycondensat en formation.

Elle peut être immédiate ou se produire seulement après quelques heures de réaction suivant le couple de monomères étudiés et la nature du solvant employé. En particulier dans le diméthylsulfoxyde le produit qui précipite généralement après quelques minutes de réaction, ne possède pas un degré de polycondensation très élevé et nous avons pu observer que la réaction se poursuit alors en phase gonflée. L'obtention d'un polymère à haut poids moléculaire issu de cette réaction hétérogène dépend beaucoup des conditions opératoires, notamment de la qualité de l'agitation du milieu, car le gel formé a tendance à s'agglutiner et à coller aux parois du réacteur ou aux pales de l'agitateur. C'est pourquoi les résultats d'une étude systématique, doivent être interprétés avec prudence car ils ne sont pas toujours reproductibles étant donné les faibles quantités de monomères employées (2.10^{-3} mole). Une meilleure étude de cette réaction exigerait l'utilisation d'une quantité au moins égale à 20 g. de monomère bichloré et d'un appareillage mieux étudié. Néanmoins, nous avons pu déduire quelques conclusions utiles en faisant varier les paramètres suivants : nature du solvant, température et durée de réaction, enfin la nature des couples de monomères étudiés.

III.1. Influence de la nature du solvant

Nous avons décrit dans la première partie, la synthèse de modèles préparés à partir de bichloro-2 benzothiazoles et de monophénate alcalin. L'étude de la réactivité a montré que la condensation n'était rapide et complète que dans un solvant aprotique et en particulier dans le diméthylsulfoxyde. Les polycondensations ont donc été effectuées dans de tels milieux en les choisissant de nature de polarité et pouvoir solvatant différents. Les amides, comme la diméthylformamide ou la N. méthylpyrrolidone ont dû être écartées car elles s'hydrolysent sous l'action de solution alcaline aqueuse. Les principaux solvants étudiés sont rapportés ci-dessous :

Solvants	Constante diélectrique ϵ (à 20 °C)	Moment dipolaire μ (Debye)
Diméthylsulfoxyde	47	4
Sulfolane	44	4,7
Hexaméthylphosphotriamide	30	5,4
Diglyme	} ~ 10	$\sim 1,7 - 1,8$
Triglyme		

Le tableau XVI montre les résultats obtenus pour quatre couples de monomères dans ces différents solvants.

J	J'	Solvant	Température °C	Durée heures	Rdt %	$\eta_{int.}$ ml/g
CO ₂ Ib	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	D.M.S.O.	110	6	97	50
		H.M.P.T.	110	15	20	7
		Sulfolane	150	17	96	11
		Triglyme	110	15	68	7,4
		Triglyme	170	20	72	12
		Diglyme	170	32	70	8
CO ₂ Ib	—	D.M.S.O.	120	17	70	47
		Sulfolane	120	15	80	28
		H.M.P.T.	145	19	60	16
SO ₂ Ia	—	D.M.S.O.	150	39	82	48
		Sulfolane	130	17	80	25
		Sulfolane	180	25	85	28
	SO ₂	D.M.S.O.	110	23	68	66
		H.M.P.T.	110	20	55	23

TABEAU XVI : Influence de la nature du solvant

(concentration en monomère : 8/100 mole/litre)

D.M.S.O. : Diméthylsulfoxyde

H.M.P.T. : Hexaméthylphosphotriamide

Les sels de sodium ou potassium du biphénol A sont solubles dans tous les solvants étudiés tandis que ceux issus du pp' bisphénol et du dihydroxy-4,4' diphénylsulfone sont insolubles dans les glymes . Dans le sulfolane, la solubilisation des biphénates est totale pour une température supérieure à 150 °C à l'exception du phénate correspondant au pp' biphénol qui reste insoluble. Nous avons tout d'abord remarqué que la polycondensation se faisait dans de mauvaises conditions lorsque le phénate est totalement insoluble dans le solvant et ne conduisait qu'à des oligomères. Lorsque les biphénates sont solubles, on observe dans tous les cas une polycondensation plus ou moins importante allant de l'oligomère au polymère filmogène. Si on opère dans le diméthylsulfoxyde, les polycondensats que l'on obtient généralement présentent une viscosité nettement plus élevée et suffisante dans presque tous les cas, pour obtenir des films à partir de collodion.

Pour interpréter ces résultats, il faut faire intervenir le mode d'interaction de ces différents milieux. Le pouvoir solvant des glymes vis-à-vis des phénates, plus faible que celui des autres solvants étudiés, est généralement attribué à la formation de chélates bidentés sur le cation alors que le moment dipolaire et la constante diélectrique faibles de ces solvants n'interviennent pratiquement pas ; par contre les solvants aprotiques comme l'hexaméthylphosphotriamide, le diméthylsulfoxyde et le sulfolane, agissent à la fois par leur basicité, leur moment dipolaire et leur constante diélectrique. Ces premières considérations suffisent déjà à expliquer les différences solubilité des biphénates employés, les solvants aprotiques très polaires étant meilleur solvant des restes organiques lourds et polaires comme les anions phénates. Il reste à expliquer la réactivité supérieure constatée en milieu diméthylsulfoxyde. La littérature mentionne ce solvant comme celui étant le plus dissociant, ce qui est dû en partie à sa constante diélectrique assez élevée ; les études qui ont été faites sur divers sels (30) montrent que dans ce milieu, la dissociation est totale. Par contre dans les glymes , les sels dissous restent en grande partie sous forme de paires d'ions liés, ou séparés par le solvant est également vrai, mais à un degré moindre, pour le sulfolane et ceci l'hexaméthylphosphotriamide, l'anion situé dans les paires d'ions liés, ou séparés par le solvant est moins libre dans un solvant aprotique que si la dissociation est complète; il sera donc moins réactif et nous attribuons à cette propriété les résultats médiocres obtenus dans les solvants tels que les glymes et l'hexaméthylphosphotriamide.

Une autre propriété du solvant est importante dans ce type de réaction ; il s'agit de son pouvoir gonflant vis-à-vis du polycondensat, qui favorise la diffusion des réactifs à l'intérieur du gel permettant ainsi l'avancement de la réaction jusqu'à obtention d'un polymère de masse moléculaire élevée. Cette propriété du solvant est difficile à prévoir et ne s'applique plus particulièrement qu'au diméthylsulfoxyde car dans le sulfolane, il apparaît rarement la formation de gel surtout lorsque l'on opère à une température élevée.

III.2. Influence de la température

L'étude de ce paramètre montre immédiatement l'avantage considérable de cette méthode de polycondensation. La nucléophilie beaucoup plus élevée de l'ion phénolate comparée à celle du phénol correspondant rend possible la substitution nucléophile à température ordinaire. C'est ainsi que la polycondensation entre le biphenol A et la bi(chloro-2 benzothiazolyl)-5,5' cétone s'effectue à 25 °C en donnant, après 44 heures de réaction, un polymère dont la viscosité intrinsèque atteint 25 ml/g dans le tétrachloroéthane. Une telle viscosité permet la préparation d'un film à partir d'un collodion dans le tétrachloroéthane, mais dont les propriétés mécaniques sont peu satisfaisantes. Si on augmente la température pour une même durée de réaction, on observe un accroissement important de la viscosité, permettant la préparation d'un film solide.

$$60\text{ }^{\circ}\text{C} \qquad \eta_{\text{int}} = 56\text{ ml/g.}$$

$$110\text{ }^{\circ}\text{C} \qquad \eta_{\text{int}} = 120\text{ ml/g.}$$

L'influence de la température sur l'avancement de la réaction était prévisible et se manifeste pour tous les couples de monomères étudiés, c'est à dire pour environ trente polycondensats. Dans le cas du couple précité et quelques autres que nous avons spécialement étudiés, on observe que l'augmentation de la viscosité tend vers une limite lorsque la température augmente au delà de 120 °C, ceci dans les solvants autres que dans le diméthylsulfoxyde. Dans ce dernier, qui comme nous l'avons déjà dit, donne les meilleurs résultats, il existe une température optimale conduisant à la viscosité la plus élevée, située entre 100 et 120 °C ; si on opère

au delà de ce domaine, on observe d'abord une diminution de la viscosité du polycondensat entre 120 et 140 °C tandis qu'au dessus de 140 °C le diméthylsulfoxyde se décompose rapidement. Cette décomposition accélérée est vraisemblablement due à l'action du phénate alcalin comme l'a mis en évidence un essai à blanc effectué en maintenant à 150 °C pendant plusieurs heures, une solution de phénate dans le diméthylsulfoxyde en absence de composé dichloré : le liquide noircit peu à peu en dégageant une forte odeur de mercaptan. Il est possible que cette décomposition commence en dessous de 140 °C et explique ainsi la baisse de viscosité observée sur les polymères formés au dessus de 120 °C. Ce phénomène ne se produit pas pour les autres solvants aprotiques et nous pensons qu'il est dû dans un premier stade à l'arrachement d'un proton du diméthylsulfoxyde par la base forte que constitue l'anion phénate. On constate en effet que cette décomposition est beaucoup plus rapide avec l'anion du biphenol A base plus forte que l'anion du dihydroxy-4,4' diphénylsulfone.

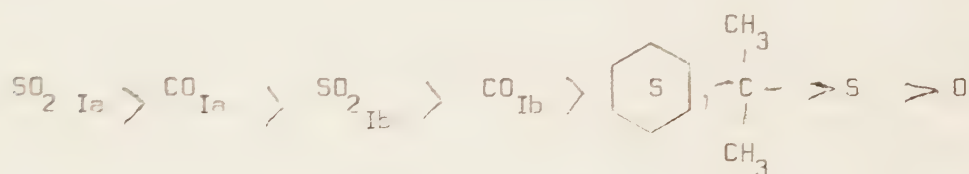
La température modifie également le pouvoir solvant du milieu dans lequel se fait la réaction : une température plus élevée permet dans le diméthylsulfoxyde, un meilleur gonflement du gel de polymère ce qui contribue à diminuer le temps de réaction.

III.3. Influence de la nature des fonctions J et J'

Les trois phénols utilisés ont une acidité différente, il est possible de les classer dans l'ordre suivant : bisphénol A $\ll$ pp' bisphénol $\ll$ dihydroxy-4,4' diphénylsulfone. Les ions phénates correspondants présentent donc une nucléophilie dans l'ordre inverse. La vitesse de condensation avec un monomère bichloré ira donc en décroissant, du bisphénol A au dihydroxy-4,4' diphénylsulfone. Si on prend en considération la précipitation plus ou moins rapide du polycondensat dans le diméthylsulfoxyde réalisé avec le même monomère bichloré, on observe expérimentalement le même ordre de réactivité. Cependant ce parallélisme n'est peut être qu'une simple coïncidence car il faut également tenir compte de la différence de solubilité des polymères due à la nature de la rotule J'. On observe également qu'à température et durée égales, le produit de condensation d'un même bichloro-2 benzothiazole avec les trois biphenols étudiés, conduit à un polymère dont la viscosité va en décroissant s'ils sont choisis dans

l'ordre précédemment établi. D'une façon générale la dihydroxy-4,4' diphénylsulfone apparaît comme la moins réactive et conduit à des polycondensats de viscosité plus faible ; pour augmenter cette réactivité, il faudrait opérer à une température plus élevée ce qui est impossible dans le diméthylsulfoxyde, à cause de son instabilité : ceci est l'inconvénient majeur de ce milieu et conduit à ne pas écarter une utilisation éventuelle d'autres solvants aprotiques comme le sulfolane inerte à température élevée, d'autant plus que certains phénates insolubles dans ces milieux à température moyenne, se dissolvent à une température supérieure à 150 °C.

En ce qui concerne les bichloro-2 benzothiazoles, nous avons établi dans la première partie de ce mémoire, un ordre de réactivité suivant la nature de la rotule J qui est le suivant :



Les polycondensats obtenus successivement à partir de ces neuf monomères avec un même biphénate devraient donner lieu à des remarques analogues à celles formulées précédemment lors de l'étude de la réactivité des trois phénols employés. L'expérience montre que l'ordre de réactivité ainsi établi ne coïncide pas et est parfois très différent. Le seul résultat qui ressort clairement concerne la bi(chloro-2 benzothiazolyl)-5,5' cétone avec laquelle nous obtenons des polycondensats de viscosité élevée par condensation avec les trois biphénols utilisés. En fait le problème pris de cette façon est trop simplifié, il faudrait prendre en considération d'autres facteurs influençant l'évolution du polymère en croissance comme le pouvoir gonflant du solvant par rapport à la structure du polycondensat formé ; cette propriété dépend beaucoup de la nature des jonctions J et J' et constitue un paramètre difficilement mesurable. En fait, il n'y a aucune raison évidente pour qu'un monomère très réactif conduise à un polymère de plus haute viscosité. Cependant on peut remarquer que cette corrélation est satisfaisante lorsque l'on compare la réactivité des biphénols.

Le tableau XVII rassemble les meilleurs résultats obtenus par la méthode de métallation des biphénoles. Nous rappelons succinctement les conditions opératoires d'obtention des différents polycondensats : concentration en monomère dans le milieu réactionnel = $\frac{8}{100}$ mole/litre, le solvant réactionnel est généralement le diméthylsulfoxyde mais l'astérisque précédant une colonne indique que le milieu réactionnel est le sulfolane.

J	J'	température °C	Durée en heures	R ^{dt} %	$\eta_{int.}$ ml/g.
CO Ib	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110	5,5	99	120 TCE/ADA
CO Ib	—	110	13	98	105 ADA
CO Ib	SO ₂	120	19	50	31 TCE/ADA
SO ₂ Ia	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	120	27	63	32 TCE
SO ₂ Ia	—	120	40	58	20 ADA
(*) SO ₂ Ia	SO ₂	180	36	91	21 ADA
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110	40	97	44 TCE
	—	120	40	89	33 TCE
	SO ₂	110	23	68	66 TCE
- O -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110	40	63	42 TCE
- O -	—	110	60	75	42 TCE
- O -	SO ₂	120	40	60	27 TCE

J	J'	Température °C	Durée en heures	R ^{dt} %	$\eta_{int.}$ ml/g.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110	22	74	39 TCE
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	120	21	98	33 TCE/ADA
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	SO ₂	120	40	88	24 TCE
CO Ia	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110	15	80	33 TCE
CO Ia	—	110	24	70	34 TCE/ADA
* CO Ia	SO ₂	120	18	43	16 ADA
S	—	120	42	72	24 ADA
SO ₂ Ib	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	140	17	98	29 TCE/ADA
SO ₂ Ib	—	120	40	89	18 ADA
SO ₂ Ib	SO ₂	110	35	45	9 ADA
—	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110	17	83	24 TCE/ADA
—	—	120	30	89	44 ADA
—	SO ₂	120	45	88	23 ADA

TABEAU XVII : Résultats de polycondensation des bichloro-2 benzothiazoles avec les biphénates définis par les jonctions J et J'.

III.4. Autres paramètres

Nous n'avons pas fait d'étude systématique sur le temps de polycondensation en raison des faibles quantités de monomères utilisés pour chaque essai et surtout de la forte hétérogénéité du milieu réactionnel qui ne permettent pas de faire des prises d'essai convenables successives à des temps différents. Dans la plupart des cas nous avons constaté que l'augmentation de la viscosité du polycondensat en croissance est rapide au cours des premières heures de réaction et que la polycondensation peut être estimée complète au bout d'une durée variable, suivant la température et le couple de monomère utilisé, généralement comprise entre 5 et 40 heures.

L'étude de l'influence de la concentration des monomères dans le milieu réactionnel n'a également pas été effectuée mais on peut penser que dans la majorité des cas où le polymère précipite très rapidement après l'introduction du monomère dichloré, l'influence de ce paramètre devient peu importante en raison de l'hétérogénéité du milieu réagissant à moins que l'on opère en phase très diluée.

TROISIEME PARTIE

CARACTERISATION d e s POLYBENZOTHAZOLES

I - ASPECT

Après séparation du milieu réactionnel et un abondant lavage à l'eau bouillante, les polybenzothiazoles obtenus se présentent différemment suivant la méthode de préparation utilisée : dans le premier cas, on obtient une fine poudre jaunâtre tandis que le procédé par métallation donne une masse grise spongieuse. Afin de les purifier, les polymères sont repris par un solvant qui est généralement le tétrachloroéthane ou le mélange acide dichloracétique - tétrachloroéthane dans les proportions 1/3 ; les solutions ainsi obtenues sont filtrées, la précipitation du polycondensat est provoquée par addition d'un non solvant comme le méthanol sous vive agitation (ultraturax : 8 000 t/mn.). Après essorage, le polymère est séché à 150 °C sous vide pendant cinq heures et se présente alors sous forme d'une poudre ou de fibrilles blanches. On relève cependant quelques rares exceptions où le composé est de couleur jaune claire bien que la structure corresponde apparemment à celle attendue après examen infra-rouge (exemple : polycondensat défini par $J = -SO_2-$, $J' = -SO_2-$).

II - ANALYSE ELEMENTAIRE

L'analyse élémentaire de la plupart des polybenzothiazoles a été effectuée par le laboratoire d'analyse du Centre National de Recherche Scientifique de Strasbourg. Elle porte sur les éléments suivants : carbone, azote et soufre.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XVII. L'écart entre le pourcentage de carbone théorique avec celui trouvé, se situe dans les limites d'erreurs admises habituellement pour les polymères thermostables. Quant à la différence parfois observée entre le pourcentage de soufre ou d'azote avec celui trouvé, nous ne pouvons l'interpréter sans connaître les méthodes d'analyse employées.

J	J'	C %	N %	S %	Formule globale	Masse unitaire
CO _{Ib}	—	67,78 68,11	5,81 5,64	13,39 13,05	C ₂₇ H ₁₄ N ₂ S ₂ O ₃	478
CO _{Ib}	SO ₂	59,77 59,75	5,16 4,73	17,71 16,89	C ₂₇ H ₁₄ N ₂ S ₃ O ₅	542
CH ₃ -C- CH ₃	CH ₃ -C- CH ₃	71,91 71,32	5,24 5,23	11,51 11,52	C ₃₂ H ₂₆ N ₂ S ₂ O ₂	534
CH ₃ -C- CH ₃	—	70,73 70,20	5,60 5,86	13,00 12,71	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ S ₂ O ₂	492
CH ₃ -C- CH ₃	SO ₂	62,58 61,51	5,04 4,21	17,25 16,86	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ S ₃ O ₄	508
-O-	CH ₃ -C- CH ₃	68,50 67,57		12,60 12,24	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ S ₂ O ₃	530
-O-	—	66,05 66,44	6,05 5,92	11,73 11,50	C ₂₆ H ₁₄ N ₂ S ₂ O ₃	466
-O-	SO ₂	58,66 57,55	5,23 4,16	18,11 17,06	C ₂₆ H ₁₄ N ₂ S ₃ O ₅	530
	CH ₃ -C- CH ₃	73,17 71,74	4,63 4,67	11,15 10,82	C ₃₅ H ₃₀ N ₂ S ₂ O ₂	574
	—	72,18 71,79	5,26 4,51	12,03 11,52	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ S ₂ O ₂	532

TABEAU XVIII

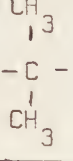
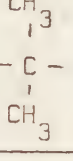
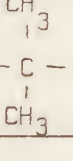
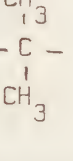
J	J'	C %	N %	S %	Formule globale	masse unitaire
	SO ₂	64,43 63,10	4,69 4,56	16,10 16,73	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ S ₃ O ₄	596
SO ₂ Ia		62,58 61,25	5,04 5,75	17,26 17,08	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ S ₃ O ₄	556
SO ₂ Ia	—	60,70 58,73	5,44 4,99	18,67 17,89	C ₂₆ H ₁₄ N ₂ S ₃ O ₄	514
SO ₂ Ia	SO ₂	53,97 52,96	4,84 4,82	22,14 22,03	C ₂₆ H ₁₄ N ₂ S ₄ O ₆	578
CO Ia		69,23 68,15	5,38 4,38	12,30 11,88	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ S ₂ O ₃	520
S	—	64,73 62,17	5,80 4,60	19,92 17,66	C ₂₆ H ₁₄ N ₂ S ₃ O ₂	482
—		70,73 69,96	5,69 5,10	13,00 12,54	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ S ₂ O ₂	492
—	SO ₂	60,70 59,77	5,44 4,74	18,67 18,60	C ₂₆ H ₁₄ N ₂ S ₃ O ₄	514
SO ₂ Ib		62,58 61,31	5,04 5,11	17,26 17,09	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ S ₃ O ₄	556
SO ₂ Ib	—	60,70 59,02	5,44 4,83	18,67 17,65	C ₂₆ H ₁₄ N ₂ S ₃ O ₄	514
SO ₂ Ib	SO ₂	53,97 53,25	4,84 4,48		C ₂₆ H ₁₄ N ₂ S ₄ O ₆	578

TABLEAU XVIII: Analyse élémentaire des polybenzothiazoles.

III - SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Les spectres infra-rouge des divers polycondensats obtenus ont été effectués sur le produit solide dispersé dans le bromure de potassium (concentration voisine de 0,5 %) ou sous forme de film préparé par évaporation, sur une fenêtre de bromure de potassium, d'une solution de polymère dans le tétrachloroéthane.

La structure des polybenzothiazoles a été confirmée par une analyse fonctionnelle effectuée en relevant un certain nombre de bandes d'absorption communes et très caractéristiques de leur squelette. On observe ainsi que les spectres infra-rouge de tous les polymères ne diffèrent que par les bandes liées à la nature des jonctions J et J'.

Par analyse spectrale on distingue :

- deux bandes caractéristiques du cycle thiazole : celle habituellement attribuée à la vibration de valence $\nu_{C=N}$ et une autre vibration dont l'origine exacte n'est pas connue, de fréquence légèrement inférieure à celle de la première.

- une bande de vibration de valence relative à la fonction éther aromatique.

- Les bandes d'absorption correspondant aux vibrations de valence $\nu_{C=C}$ et ν_{C-H} aromatiques.

- Les vibrations de déformation hors du plan des C H aromatiques caractéristiques des substitutions-1,2, 4 et - 1,4.

D'autres bandes d'absorption communes et d'intensité relativement élevée se retrouvent dans l'examen infra-rouge de tous les polybenzothiazoles préparés mais leur origine n'a pas été établie exactement. On peut par exemple signaler la présence de trois bandes situées respectivement à $1410 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, $1310 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ et $1005 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Par ailleurs, on remarque l'absence d'absorption correspondant aux vibrations O - H, qui est une preuve de l'existence d'enchaînements

macromoléculaires assez importants. Le tableau X I X suivant indique la position et l'intensité relative des différentes bandes caractéristiques du squelette polybenzothiazole.

N a t u r e	: Position cm^{-1}	Intensité relative
Vibration de valence		
- des C - H aromatiques	3020 ± 5	f
- des C = C aromatiques	1600 ± 10	F
- des C = N du cycle thiazole	1530 ± 5	F
Vibration du cycle benzothiazole non attribuée	1490 ± 10	F
fonction éther aromatique	1225 ± 10	F
Déformation hors du plan	doublet $\left. \begin{array}{l} 900 \\ 870 \end{array} \right\}$	m
Déformation hors du plan		
des CH aromatiques	doublet $\left. \begin{array}{l} 825 \\ 810 \end{array} \right\}$	F

TABLEAU X I X : Position et intensité des bandes d'absorption infra-rouge des polybenzothiazoles

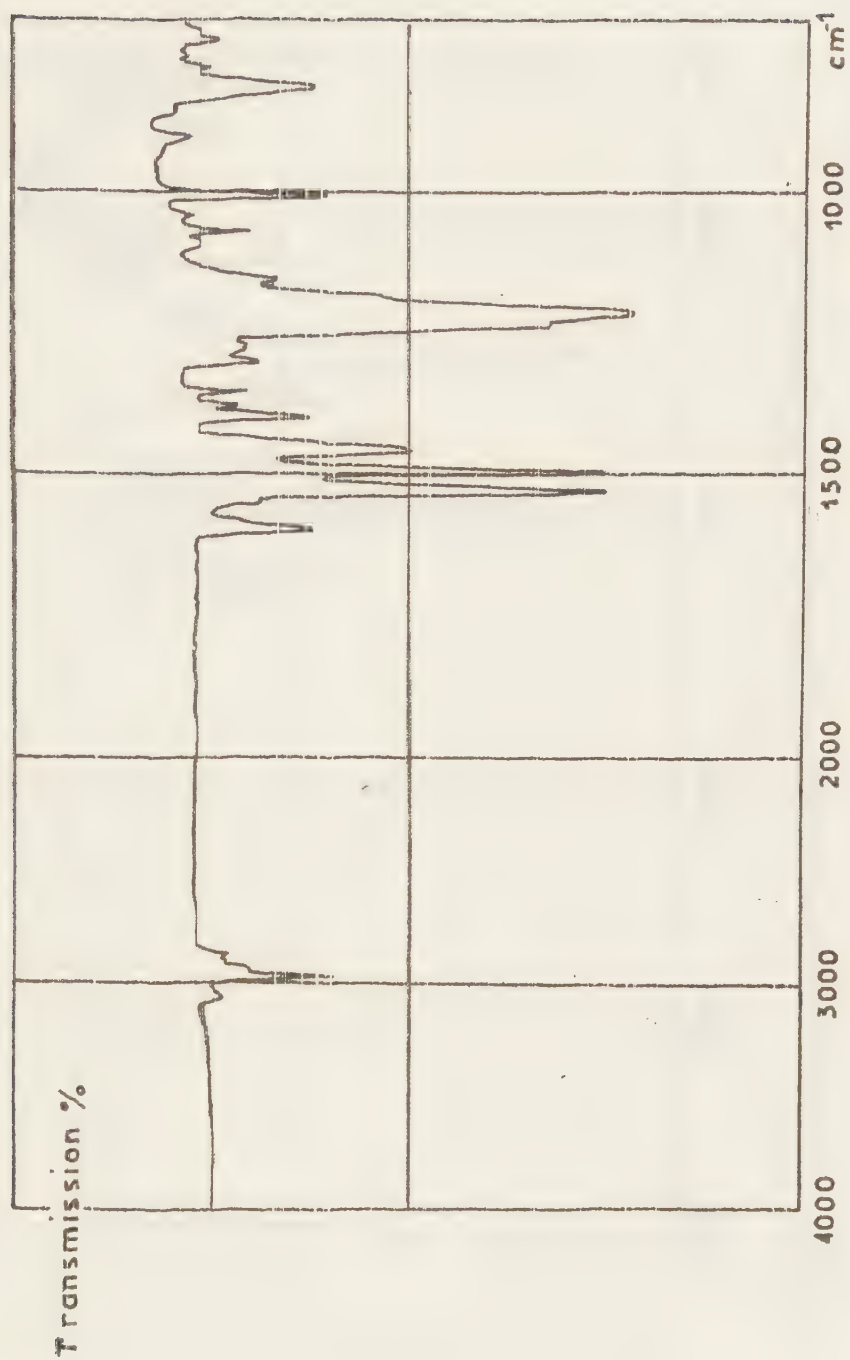
F = fort ; f = faible ; m = moyen

La seule différence observée entre les spectres infra-rouge des divers polycondensats, est liée à la nature des jonctions J et J' contenues dans leur structure. Nous relevons dans le tableau X X, la position et l'intensité relative des bandes d'absorption correspondant à chaque rotule.

J ou J'	position en cm^{-1}	Intensité
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$; 	2980 ± 5 $1385 \text{ à } 2365$	m m et F
SO_2	1320 ± 10 1140 ± 20	F F
CO	1650 ± 5	F

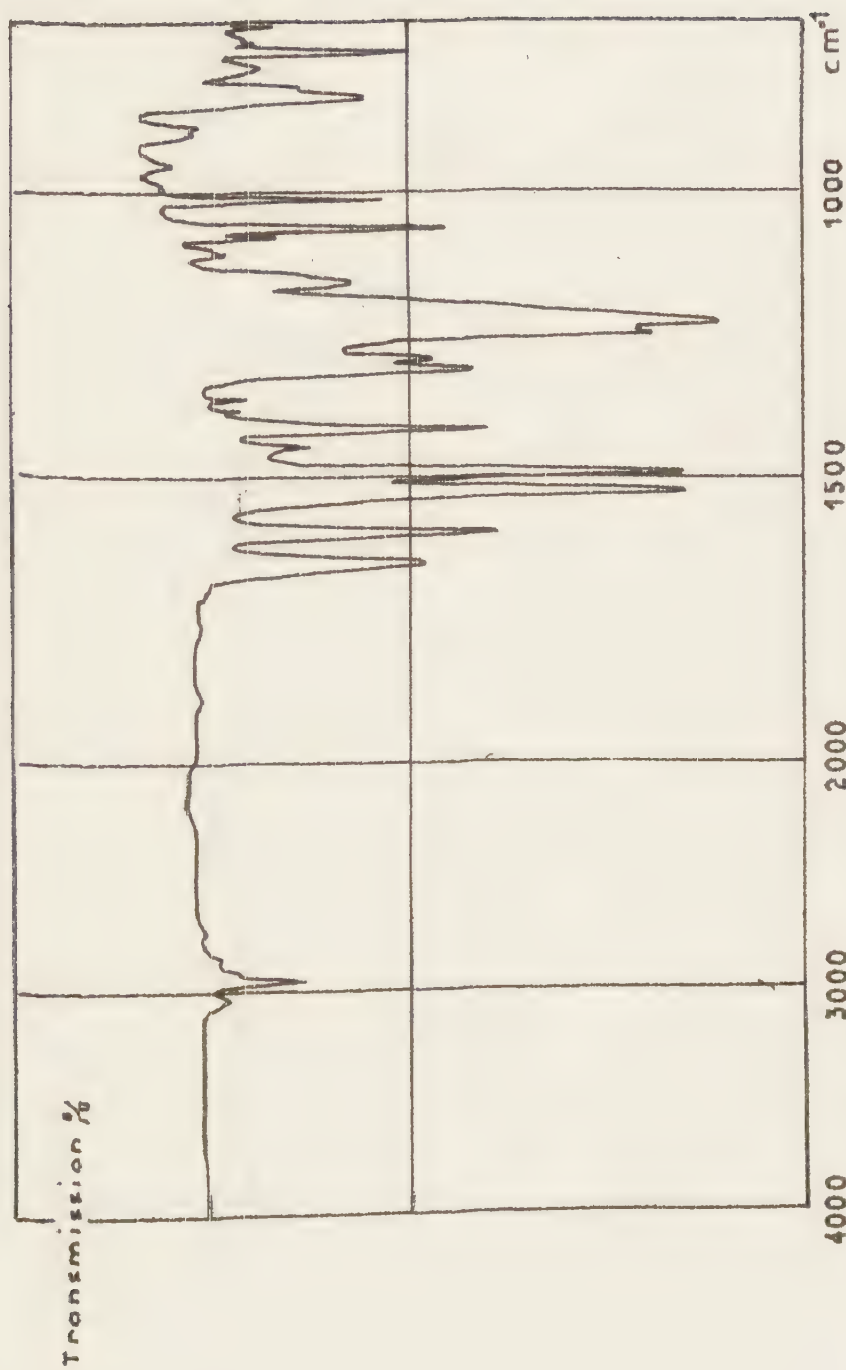
TABLEAU X X : Bandes d'absorption caractéristiques des jonctions J et J'

F = Fort ; f = faible ; m = moyen



Spectre I.R. d'un polybenzothiazole défini par: $\text{J}=\text{J}'=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)$ (film)

Figure (2)



Spectre I.R. d'un polybenzothiazole défini par: $\text{J}=\text{C}=\text{O}$ (Ib)

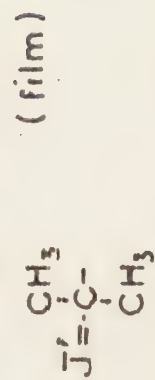
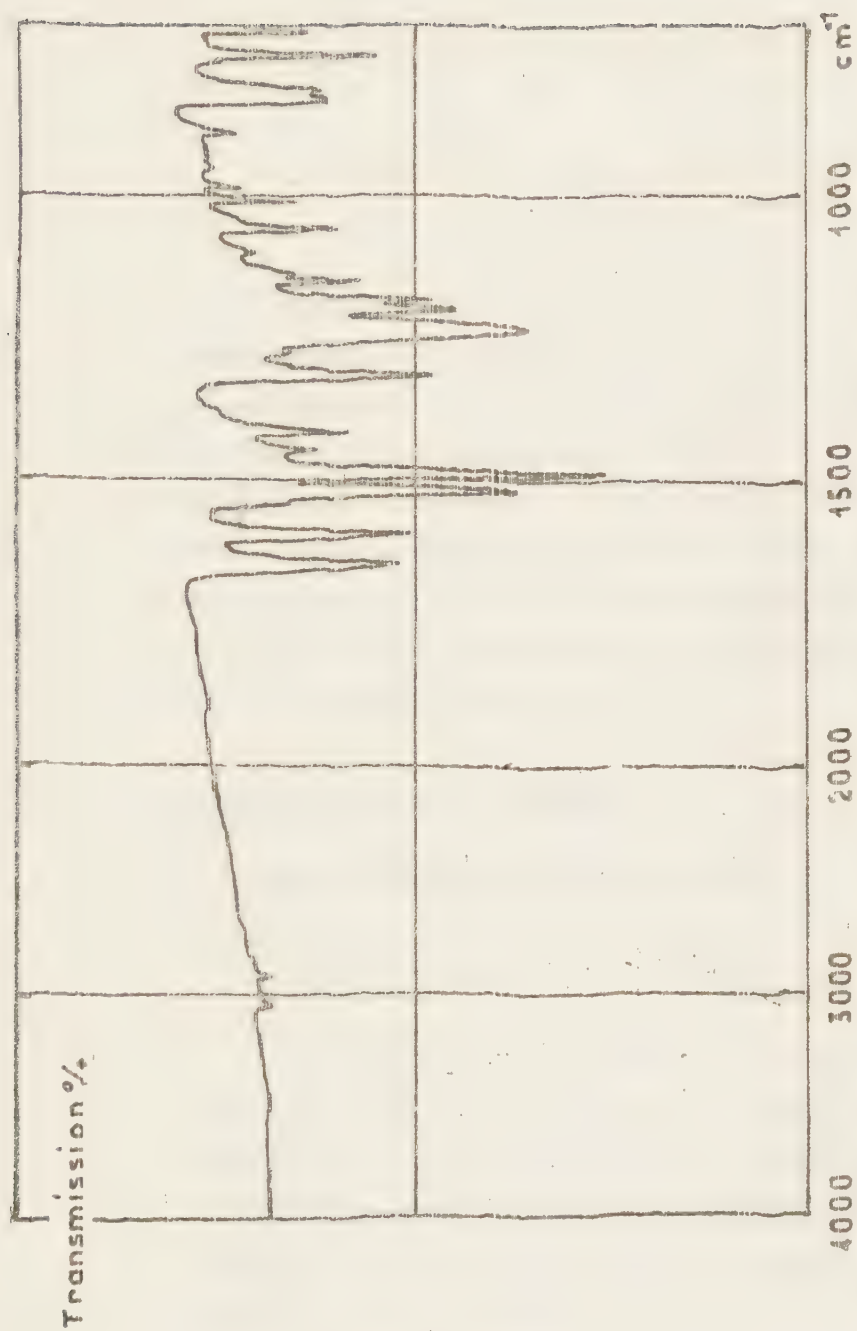


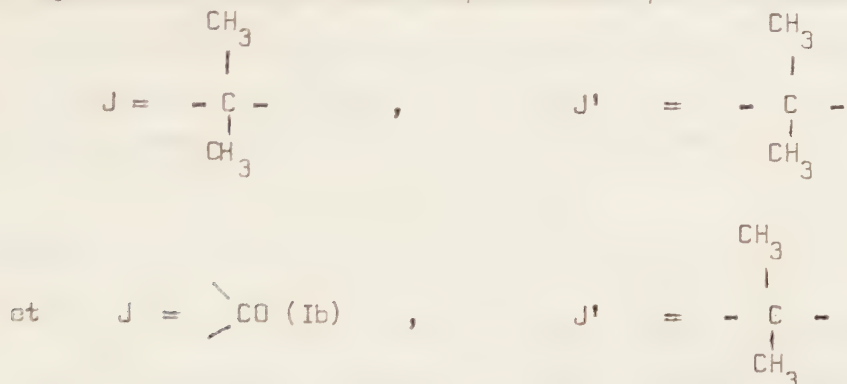
Figure (3)



Spécire I.R. de la bi(méthyl-4phénox)-2 benzothiazolyl-5,5' cétone

Figure (4)

Les figures 2 et 3 donnent deux exemples de spectre infra-rouge des polybenzothiazoles définis respectivement par les rotules :



Une bonne méthode pour déceler les anomalies structurales dans un enchaînement macromoléculaire, est de comparer son spectre infra-rouge à celui d'un modèle de bas poids moléculaire cristallisable. Nous avons fait cette vérification avec les modèles décrits dans la première partie et leurs spectres sont pratiquement superposables à celui du polymère de même structure. On peut parfois constater une légère différence dans l'intensité relative de certaines bandes d'absorption propres aux rotules. Les figures 3 et 4 illustrent la concordance entre le spectre infra-rouge du polymère et celui d'un modèle approprié.

IV - ETUDE de la STABILITE THERMIQUE

IV.1. Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

IV.1.1. Description de l'appareillage

Les mesures ont été effectuées sur une balance à fléau de précision (1/100 mg.), à enregistrement continu (système UGIME-EYRAUD, modèle B.60). Le chauffage du tube laboratoire est réalisé par un four à résistance dont la température est contrôlée par un élément programmeur - régulateur RT 64 qui peut assurer une élévation linéaire de celle-ci de 25 à 1 000 °C.

Un enregistreur graphique MECI, couplé à un commutateur de voies, inscrit alternativement des signaux d'amplitude proportionnelle aux variations de poids et de la température.

L'étalonnage est réalisé grâce à des surcharges calibrées. Deux thermocouples (chromel-alumel) (les soudures chaudes sont placées aussi près que possible de l'échantillon) sont reliés respectivement à un potentiomètre de référence et à l'enregistreur ; ils permettent de mesurer la température et de suivre ses variations.

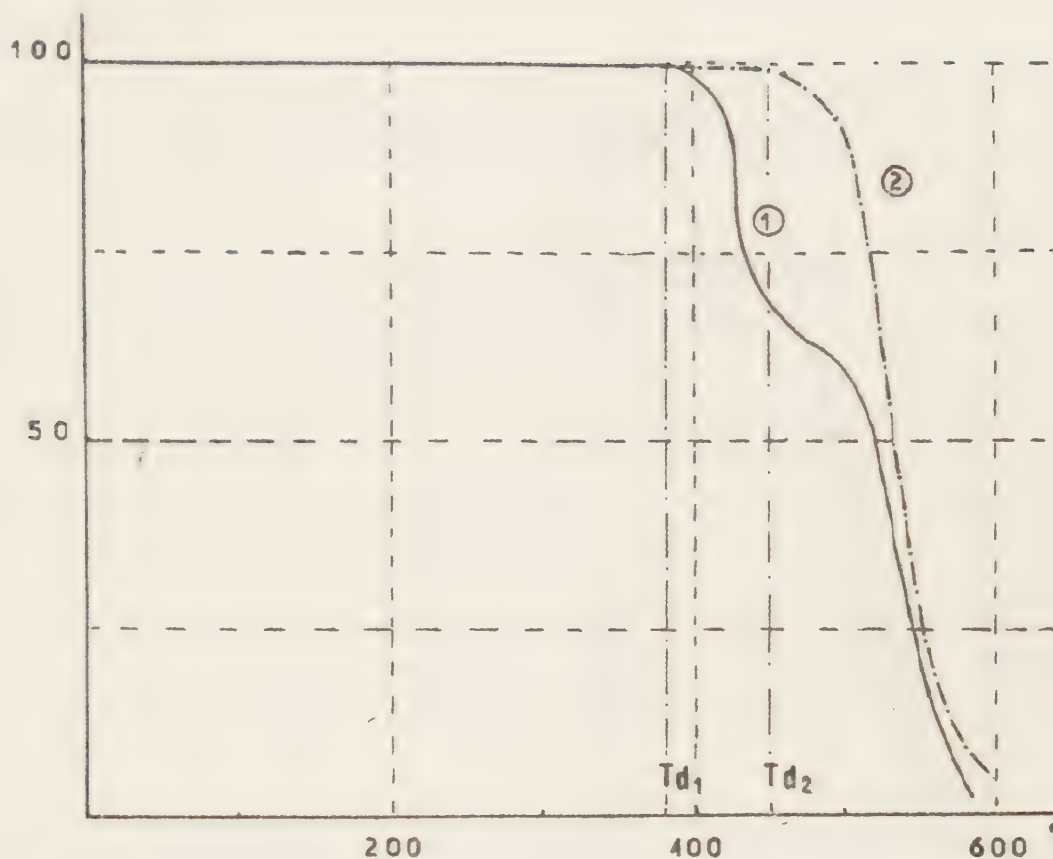
IV.1.2. Principes et causes d'erreurs

Cette technique constitue un moyen simple pour éprouver et comparer le comportement thermique de divers composés. Elle consiste à mesurer la variation du poids d'un échantillon (prise d'essai de 20 mg.) soit en fonction d'une élévation de température programmée choisie dans notre cas à 2 °C/mn. (A.T.G. dynamique), soit en fonction du temps en maintenant cette fois à température constante l'échantillon étudié (A.T.G. statique).

Si le principe de cette technique est très simple, sa réalisation pratique fournit plusieurs causes d'erreurs difficiles à éliminer. La première réside évidemment dans l'écart entre les valeurs réelles et mesurées de la température qui sont d'origines multiples. Par exemple, le thermocouple de mesure devrait se trouver au sein même de l'échantillon étudié, ce qui n'est pas réalisé techniquement, car il se trouve au voisinage immédiat, sous la nacelle porte échantillon, dans une zone considérée isotherme du four. D'autres sources d'erreur provenant cette fois de la nature physique du composé étudié ont été observées, en particulier la granulométrie. Le cas idéal répondrait à un produit très finement divisé et homogène afin de réduire la différence de température entre la surface et le cœur du grain ; cette observation exige donc que les mesures soient faites sur une faible quantité de produit compatible avec la sensibilité de l'appareil. L'atmosphère dans laquelle est effectuée l'expérience est aussi une cause d'erreur.

Par exemple, l'étude du comportement thermique d'un échantillon à l'atmosphère ambiante, condition la plus proche de son utilisation pratique, entraîne la superposition de deux phénomènes distincts : dégradation thermique, et oxydation. L'oxydation du composé entraîne la formation de produits volatils constituant une atmosphère différente à l'intérieur de la nacelle porte-échantillon et peut perturber la mesure exacte de la

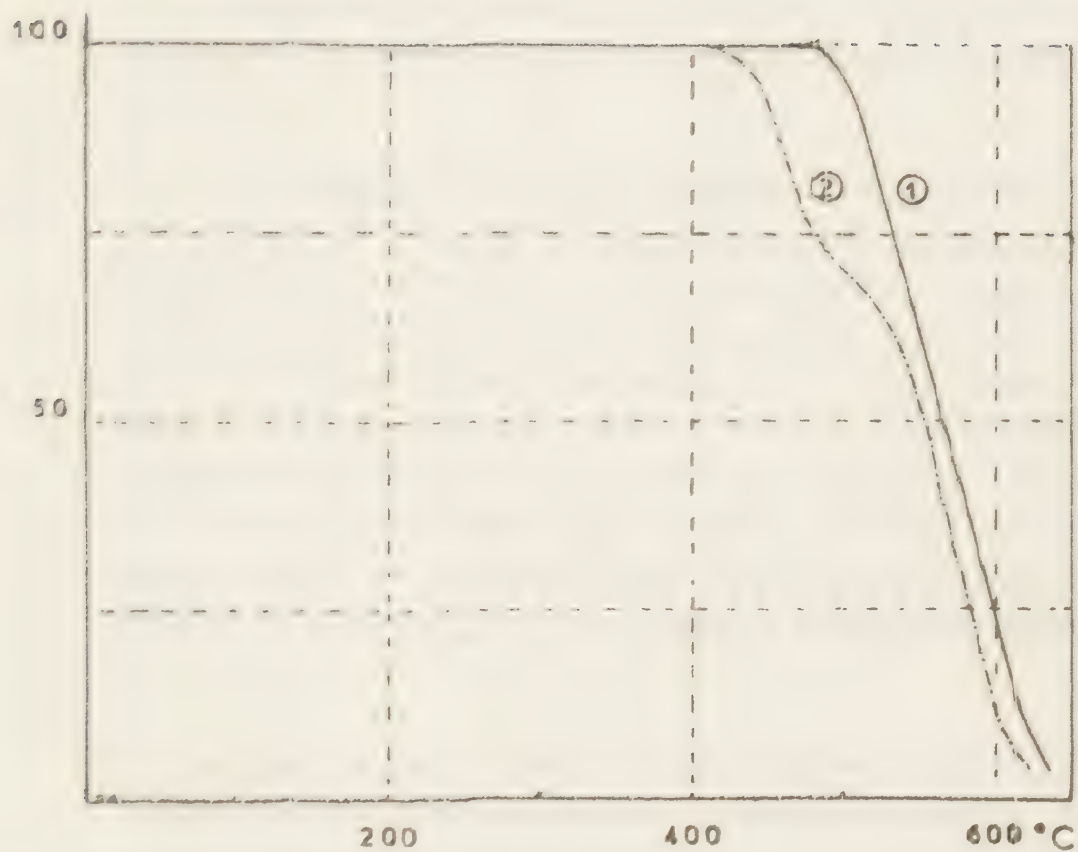
% Poids restant



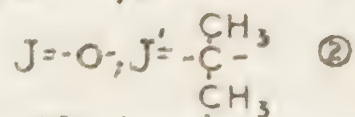
Dégradation thermique à l'atmosphère ambiante de
 polybenzothiazoles définis par: $J = \text{benzothiazole ring}$, $J' = \text{SO}_2$ ①
 (1b) $J = \text{CO}$, $J' = \text{—}$ ②
 (vitesse de chauffe: 2°C/mn.)

Figure (5)

% Poids restant



Dégradation thermique à l'atmosphère ambiante de
polybenzothiazoles définis par: $J = \text{—}$, $J' = \text{—}$ ①



(vitesse de chauffe: $2^\circ\text{C}/\text{mn.}$)

Figure (6)

température ainsi que celle de la perte de poids. Ces quelques exemples illustrent les difficultés d'interprétation exacte des résultats. On obtient, cependant une bonne estimation de la stabilité thermique des composés étudiés.

IV.1.3. Résultats

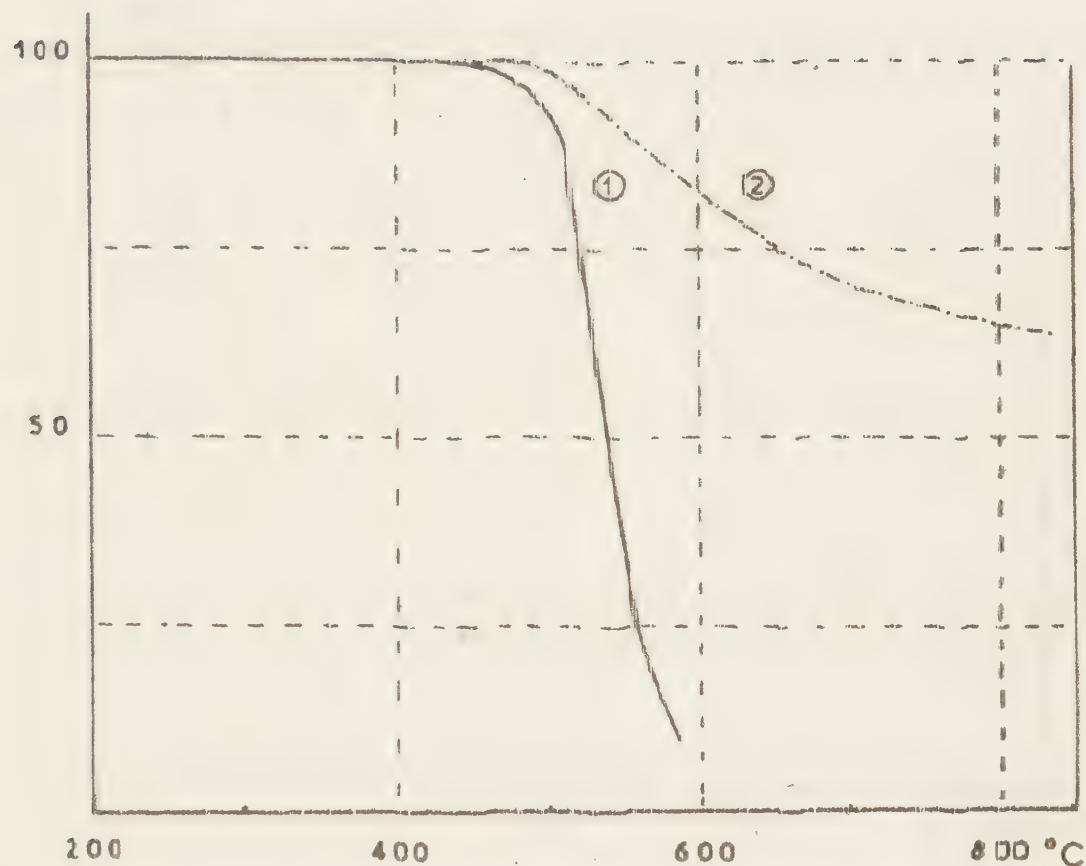
L'étude thermogravimétrique dynamique de nos polybenzothiazoles montre que ces nouveaux composés présentent une stabilité thermique remarquable.

En atmosphère ambiante, ils se dégradent dans un domaine de température allant de 380 à 600 °C. Nous définirons la température de début de décomposition T_d comme le point où la courbe quitte la ligne de base (figure 5). Le tableau XXI indique pour chaque échantillon étudié cette température T_d ainsi que celle (T_{50}) correspondant à une perte de poids de 50 %. Les figures 5, 6 et 9 illustrent l'étude thermogravimétrique de quelques polybenzothiazoles différant par la nature des jonctions incluses dans leur structure. On remarque que les polymères contenant des groupements aliphatiques (isopropylidène, cyclohexylidène) présentent tous, deux vagues de décomposition séparées par un palier.

La première est sans doute due à la facilité d'oxydation des motifs aliphatiques avec formation de peroxydes car elle n'apparaît pas lorsque l'on travaille en atmosphère inerte. Après avoir exposé les résultats obtenus par analyse thermique différentielle, nous tenterons de donner quelques explications complémentaires.

La présence d'oligomères de bas poids moléculaire peut modifier fortement l'allure du thermogramme lorsqu'ils constituent une fraction importante du polycondensat étudié ; dans ce cas la perte de poids peut se produire à partir de 300 °C environ.

% Poids restant

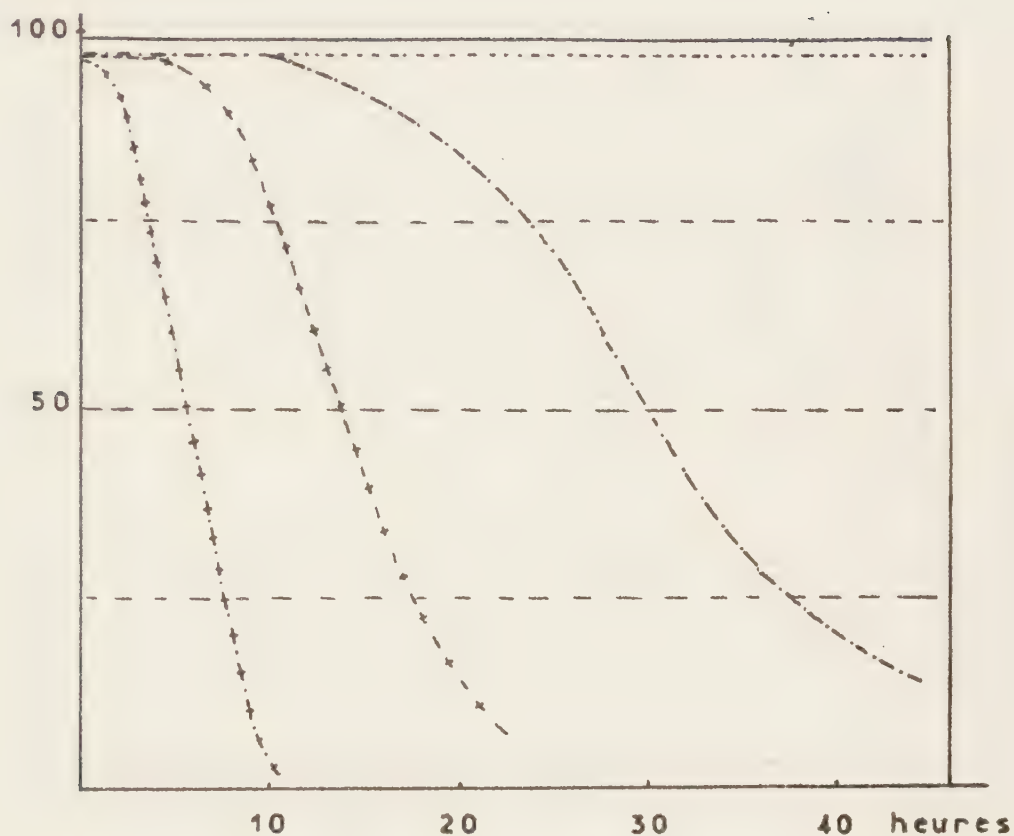


Dégradation thermique à l'atmosphère ambiante ①
et sous azote (P=1atm.) ② d'un polybenzothiazole
défini par $J=\text{CO}(1b)$, $J'=\text{—}$

(vitesse de chauffe 2°C/mn.)

Figure (7)

% Poids restant

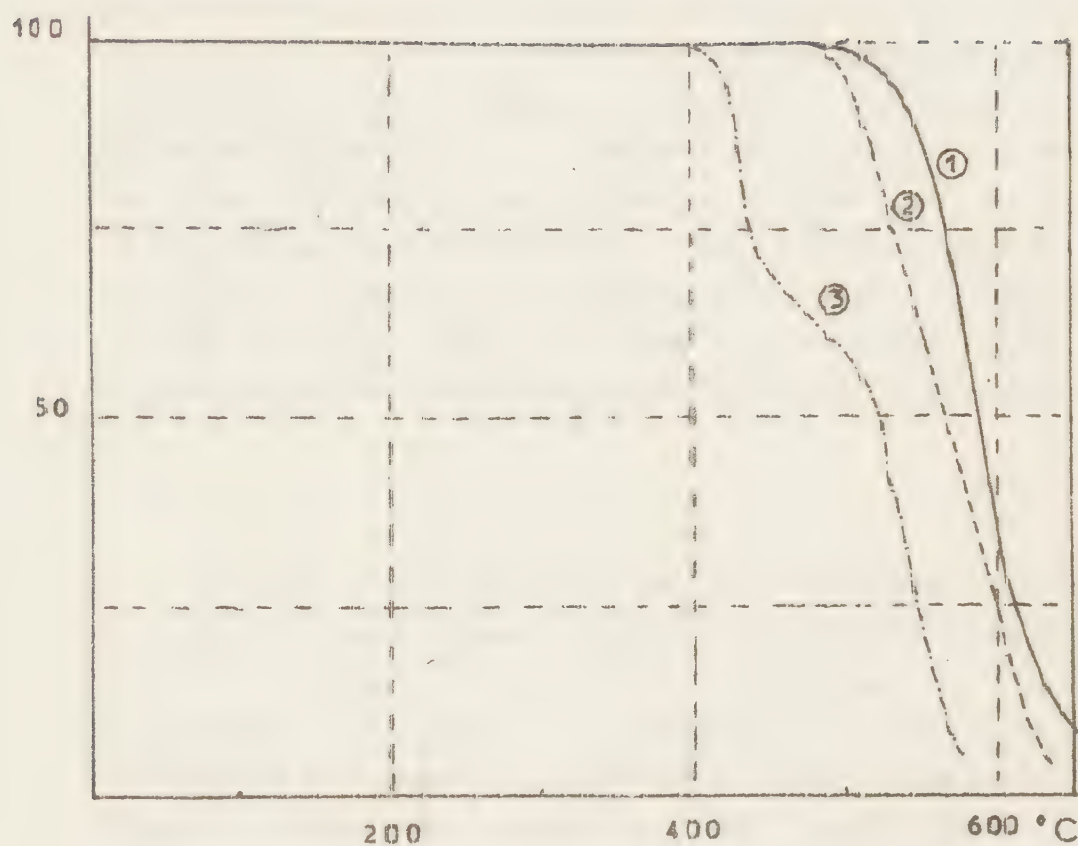


A.T.G. statique à l'atmosphère ambiante du poly-
benzothiazole défini par : $J=\text{CO}(\text{lb})$, $J'=\text{—}$

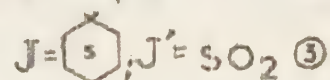
—	315°C	+--+	430°C
.....	360°C		
-.-.-	400°C	+...+	470°C

Figure (8)

% Poids restant



Dégradation thermique à l'atmosphère ambiante de
polybenzothiazoles définis par: $J = \text{---}$, $J' = \text{---}$ ②



et du film H ①

(vitesse de chauffe: 2°C/mn)

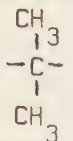
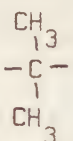
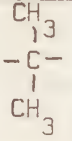
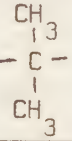
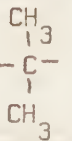
Figure (9)

Pour quelques polymères, nous avons fait une étude thermogravimétrique dynamique en atmosphère inerte (azote/ 1 atmosphère). On constate généralement une élévation de 40 à 50 °C du point Td, tandis que la décomposition s'étale jusqu'à une température d'au moins 900 °C sans qu'une perte de poids de 50 % ne soit enregistrée. Cette allure différente du thermogramme vient de ce que les phénomènes d'oxydation sont absents et que seules subsistent les réactions de dégradation radicalaires avec formation de résidus graphitiques. Nous donnons comme exemple (fig. 7) la dégradation thermique en atmosphère d'azote du polymère obtenu à partir de la bi (chloro-2 benzothiazolyl) -5,5' cétone et du dihydroxy -4,4' diphenyle (P = 1 atmosphère). La courbe de dégradation thermique des polymères contenant des groupements aliphatiques, ne présente pas, dans ces conditions, deux vagues nettes de décomposition, ce qui montre la plus grande fragilité de ces rotules en atmosphère oxydante .

Une étude thermogravimétrique statique reflète mieux l'aptitude d'un polycondensat à résister à la dégradation. Nous avons fait quelques essais en soumettant le polymère obtenu à partir de la bi (chloro-2 benzothiazolyl) -5,5' cétone et du dihydroxy-4,4' diphenyle, à un séjour de 40 heures à différentes températures en atmosphère ambiante (fig. 8). L'élévation rapide de la température (20 mn.) jusqu'au palier désiré entraîne une perte de poids variant de 2 à 4 %. A 315 et 360 °C, le composé ne perd pas de poids en fonction du temps. A température plus élevée la décomposition se produit au bout d'un temps plus ou moins long. Ainsi à 400 °C le polycondensat reste stable pendant environ 12 heures avant de se dégrader notablement.

Cette étude devra être poursuivie car elle semble mieux adaptée pour estimer les qualités thermostables d'un polymère pouvant avoir des applications pratiques.

J	J'	A. T. G.		A. T. D.	
		T _d °C	T ₅₀ °C	T' _d °C	T _M °C
CO (I _a)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	390	525	395	540
CO (I _a)	—————	420	535	405	550
CO (I _a)	SO ₂	420	535	390	570
SO ₂ (I _a)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	430	520	410	535
SO ₂ (I _a)	—————	410	530	390	580
SO ₂ (I _a)	SO ₂	420	535	410	545
CO (I _b)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	415	475	380	545
CO (I _b)	—————	440	530	420	560
CO (I _b)	SO ₂	390	550	—	580
- O -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	410	550	410	588
- O -	—————	440	560	415	600
- O -	SO ₂	360	525	350	540
- S -	—————	350	510	—	530
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	405	480	390	515

J	J'	A. T. G.		A. T. D.	
		T _d °C	T ₅₀ °C	T' _d °C	T _M °C
	—	375	480	370	530
	SO ₂	370	520	380	540
		420	510	410	530
	—	400	490	380	510
	SO ₂	390	520	385	555
—		440	542	420	564
—	—	450	570	445	590
—	SO ₂	400	560	380	585
SO ₂ (I _b)		440	530	420	545
SO ₂ (I _b)	—	410	520	390	540
SO ₂ (I _b)	SO ₂	400	515	380	560

TABEAU XXI: Thermostabilité des polybenzothiazoles définis par la nature des jonctions J et J'.

Pour conclure ce paragraphe nous comparons dans la figure 9, la courbe thermogravimétrique obtenue à partir d'un polymère commercial particulièrement thermostable, un polypyromellitimide, plus connu sous le nom de film H, avec celles correspondant à deux polybenzothiazoles. La stabilité thermique du film H est légèrement supérieure (50° environ) à la moyenne de celle de nos polymères, mais ceci montre l'intérêt présenté par nos polycondensats dont certains ont une température de dégradation commençante voisine de celle de ce produit commercial ($T_d = 455^\circ\text{C}$) (figure 9).

IV.2. Analyse thermique différentielle

IV.2.1. Description de l'appareil

Les mesures ont été effectuées sur un micro-analyseur thermique différentiel type M-1 (licence C.N.R.S.). Il comprend trois organes essentiels : une sonde, un four et un programmeur.

- La sonde est constituée par trois thermocouples identiques disposés à l'intérieur d'une chambre cylindrique en platine, placée au sommet d'une colonne en matière réfractaire. L'ensemble de la sonde, chambre et colonne est protégé par une gaine étanche en alumine frittée. Chaque thermocouple est constitué par un petit creuset en platine auquel sont soudés les fils (+) et (-). Une chemise porte-échantillon amovible, en platine également, est logée à l'intérieur du creuset. Les deux thermocouples destinés à la mesure du ΔT sont mis en opposition, le troisième couple, utilisé pour la mesure de la température est monté sur un circuit à deux soudures froides placées dans un bac à glace.
- Le four est caractérisé par sa très faible inertie.
- Le dispositif de programmation permet de choisir la montée linéaire en température.

IV.2.2. Principe et limitation

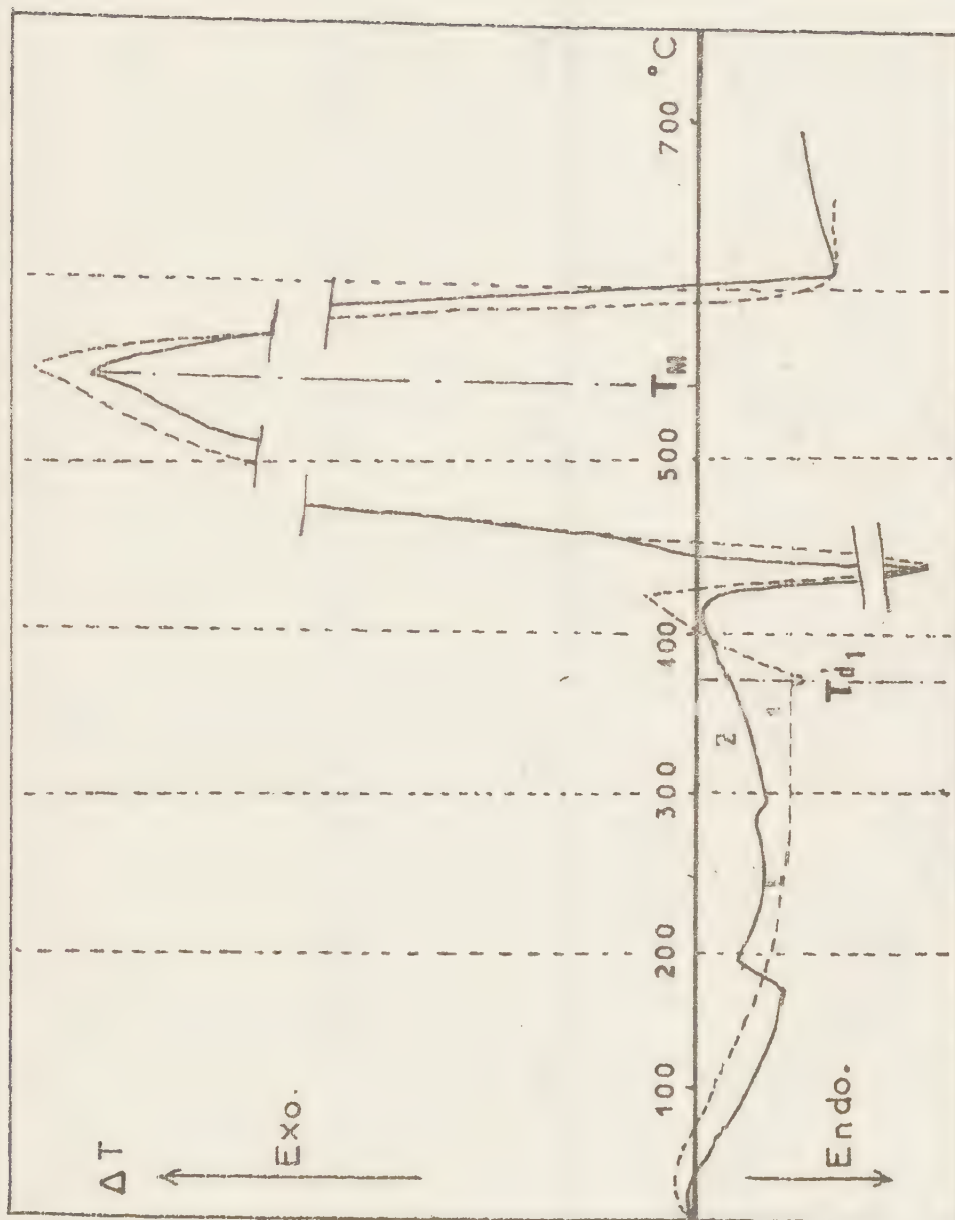
Cette méthode constitue un moyen d'investigation complémentaire de l'analyse thermogravimétrique. Elle consiste à mesurer l'écart de température ΔT entre l'échantillon étudié et une substance de référence (l'alumine dans notre cas) en fonction d'une élévation linéaire de température. La différence de température ΔT observée peut avoir diverses origines : une transformation physique du produit (fusion, sublimation, transition cristalline) ou une réaction chimique (oxydation, dégradation radicalaire).

Si ΔT est supérieur à zéro, le phénomène enregistré présente un bilan exothermique (exemple : réaction d'oxydation), au contraire si ΔT est inférieur à zéro, la transformation est endothermique, c'est le cas de la fusion.

Généralement les transformations physiques d'un polymère sont indépendantes de l'atmosphère où l'on travaille, il est donc possible de repérer celles qui peuvent être dissimulées par une réaction chimique d'amplitude prépondérante, en opérant successivement en atmosphère ambiante et sous azote ($P = 1 \text{ atm.}$). L'intensité de la variation de température ΔT est proportionnelle à la quantité de produit étudié (6 à 10 mg. de poudre dans notre cas) et à l'importance des transformations physiques ou chimiques. Le tracé de la courbe $\Delta T = f(T)$ dépend de la texture de l'échantillon étudié, qui conditionne en particulier la diffusion thermique au sein de la masse (granulométrie du polymère en poudre, ou film, figure 10). La sensibilité à laquelle on opère permet de détecter une variation de température ΔT de 8/100 de degré.

Une programmation linéaire de l'élévation de la température de 2 °C/mn. a été choisie afin de pouvoir comparer les résultats de cette étude avec ceux de l'analyse thermogravimétrique.

Les essais ont été effectués dans un domaine de température de 25° à 1 000 °C, principalement en atmosphère ambiante. Nous avons opéré en atmosphère inerte (azote, $P = 1 \text{ atm.}$) dans les cas où apparaît un pic endothermique, afin de vérifier si l'échantillon étudié, présente ou non une transformation physique et en particulier une fusion.



A T D à l'atmosphère ambiante d'un polybenzothiazole

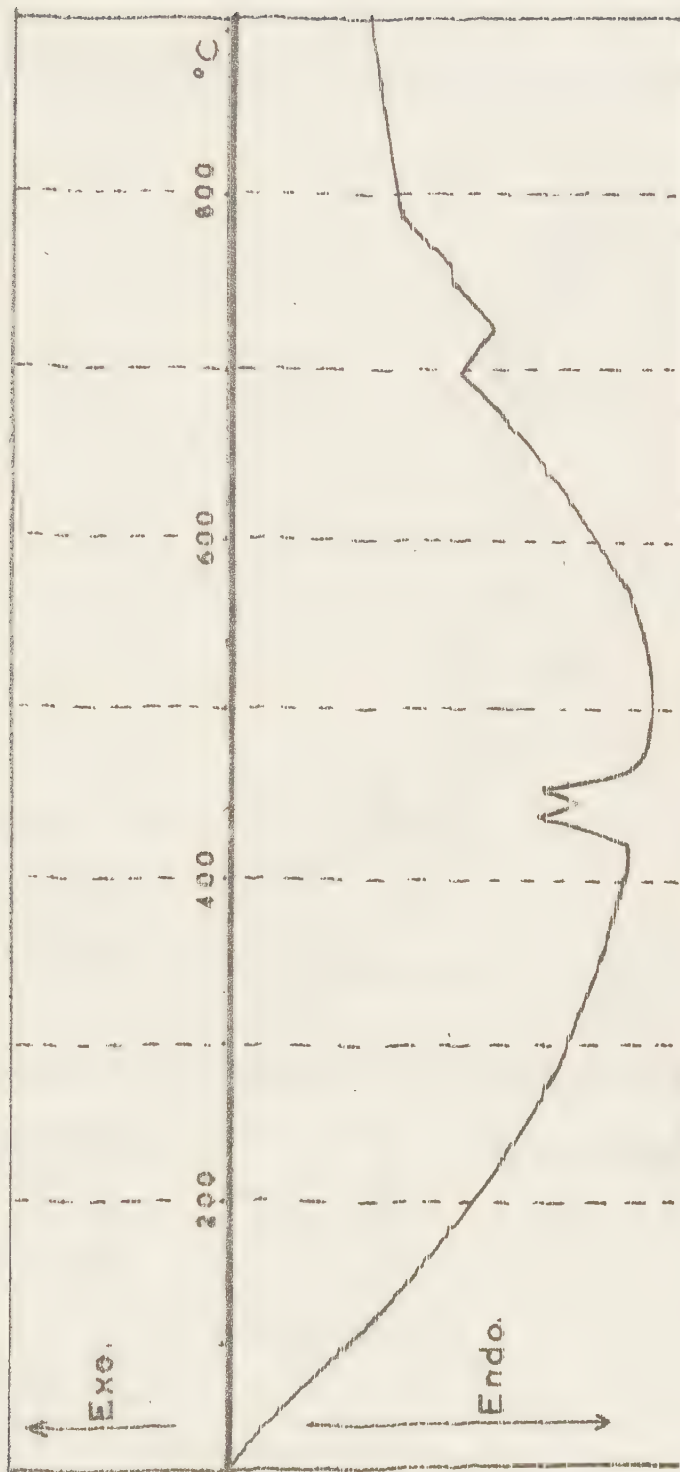
défini par $J = \text{CO (lb)}$, $J' = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

① poudre

② film

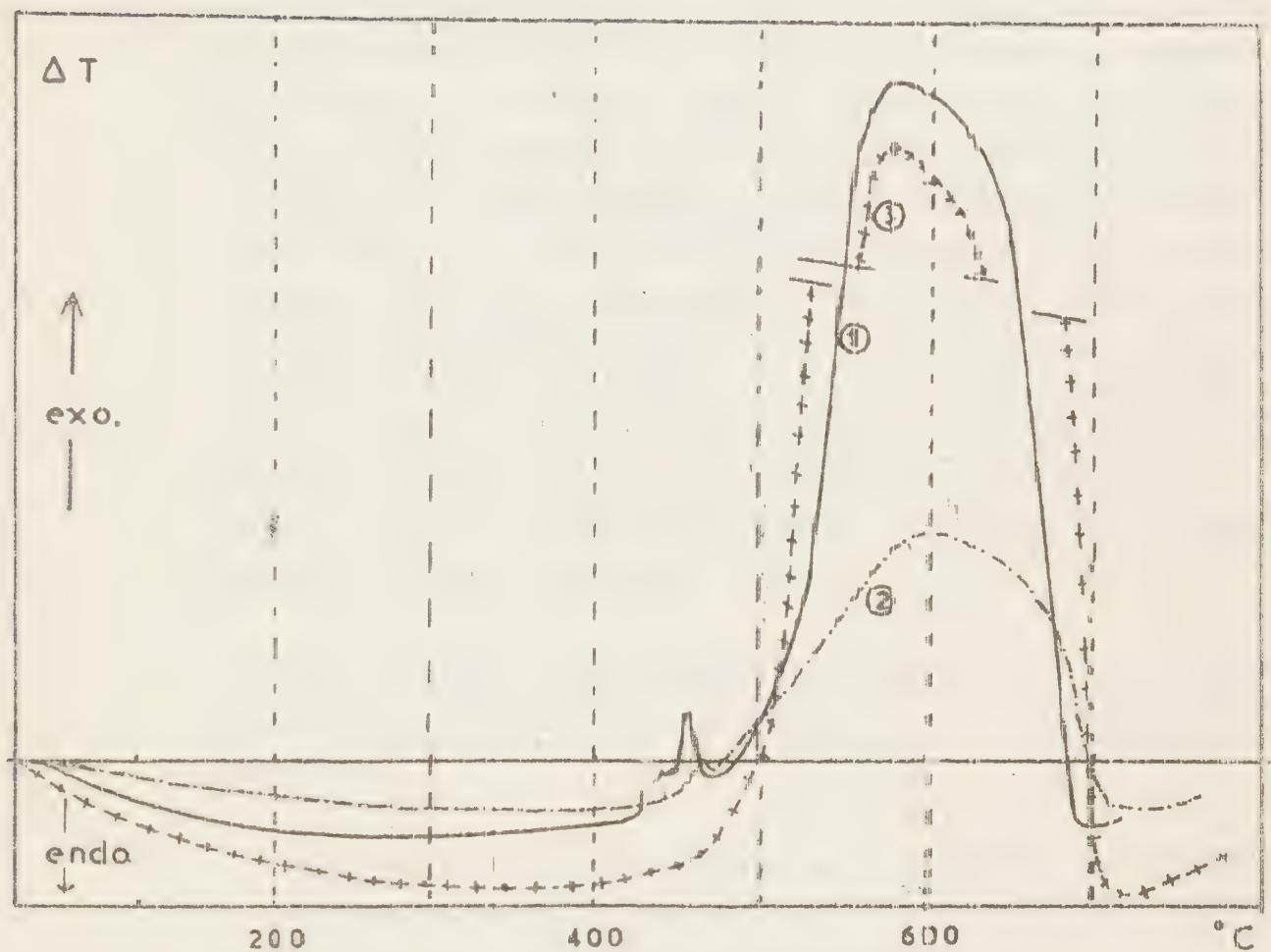
(vitesse de chauffe $2^\circ\text{C}/\text{mn}$)

Figure (10)



A.T.D. en atmosphère inerte (azote) du polybenzothiazole défini
 par $J = \text{CO}$ lb, $J' = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (vitesse de chauffe 2°C/mn)

Figure(11)



A.T.D. à l'atmosphère ambiante de polybenzothiazoles

définis par (b) $J = \text{---} \text{CO} \text{---} J' = \text{---}$ ① (vitesse de chauffe $2^\circ\text{C}/\text{mn}$)
 $J = \text{---} \text{O} \text{---} J' = \text{---}$ ②

et du film H ③

Figure (12)

IV.2.3. Résultats

En travaillant à l'atmosphère ambiante la courbe $\Delta T = f(T)$, présente un pic exothermique de forte intensité correspondant à la dégradation oxydante du polymère. Dans le cas des polybenzothiazoles contenant dans leur structure un ou deux groupements aliphatiques (isopropylidène, cyclohexylidène), on observe généralement un pic endothermique précédant celui attribué à la dégradation oxydante. On peut remarquer que la situation de ce pic endothermique correspond à quelques degrés près ($\pm 10^\circ\text{C}$) au début de la dégradation thermique observée par analyse thermogravimétrique. Rappelons que les polybenzothiazoles contenant des jonctions aliphatiques, présentent un thermogramme avec deux vagues de décomposition. En opérant sous atmosphère inerte, le pic endothermique disparaît, ce qui permet d'affirmer l'existence d'une réaction chimique particulière propre à ces groupements aliphatiques. Comme nous l'avons laissé entendre dans le paragraphe précédent, la dégradation de ces jonctions constitue une première étape du processus global de décomposition et apparaît donc comme le point fragile de la molécule.

Pour l'ensemble des polybenzothiazoles étudié nous n'avons pas pu observer de pic endothermique correspondant à une fusion précédant leur dégradation.

Afin de permettre une comparaison avec les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique nous indiquons dans le tableau deux températures $T'd$ et T_M définis de la manière suivante :

$T'd$ = température à laquelle s'amorce le phénomène de
décomposition

T_M = température correspondant au maximum du pic
exothermique principal (figure 10)

On peut constater que $T'd$ représente une température inférieure de 10 à 20°C à T_d (défini précédemment). Ceci semble logique car la dégradation du polymère en atmosphère ambiante, présente deux processus simultanés :

Une dégradation radicalaire peut provoquer la formation de produits volatils (méthane, éthane, hydrogène).

Une décomposition oxydante peut entraîner la formation de peroxydes.

Ce deuxième processus peut en effet compenser la perte de poids du premier au début de la décomposition thermique.

La température T_M est par contre supérieure à T_{50} , ceci est un résultat normal car il n'y a aucune raison pour qu'il y ait une corrélation quelconque entre ces deux températures.

La figure 11 représente la dégradation thermique en atmosphère inerte d'un polybenzothiazole contenant dans sa structure un groupement aliphatique. On peut constater que le tracé de la courbe $\Delta T = f(T)$ est située dans le domaine endothermique ce qui est normal puisque les réactions d'oxydation sont pratiquement absentes. Pourtant il existe un très faible pic situé à une température voisine de celle correspondant à $T'd$ (fig.10) Ceci pourrait correspondre à un phénomène d'oxydation très faible provoqué par une faible quantité d'oxygène difficile à éliminer. La dégradation très lente se poursuit au delà de 1 000 °C, cette observation a été mentionnée également lors de l'analyse thermogravimétrique effectuée en atmosphère inerte.

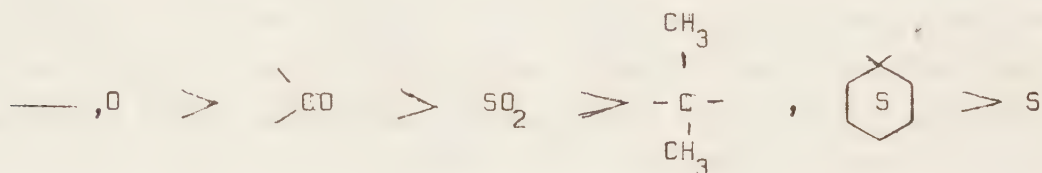
La figure 12 permet de comparer l'analyse thermique différentielle de deux polybenzothiazoles avec celle du film H, on peut observer un domaine de dégradation oxydante comparable.

IV. 3 Conclusion

L'étude thermique de nos polybenzothiazoles fait apparaître clairement l'intérêt présenté par ces nouveaux polycondensats. Bien que la détermination arbitraire des températures T_d et $T'd$ ne soit pas très précise, elles permettent néanmoins une bonne approximation pour situer la limite de la thermostabilité des polycondensats lors d'une étude dynamique.

L'étude thermogravimétrique statique en atmosphère ambiante nous semble pourtant préférable car elle est d'interprétation plus facile et se rapproche mieux des conditions d'utilisation pratique.

Un renseignement intéressant peut être déduit de cette étude. L'examen du tableau XXI et notamment la comparaison des polybenzothiazoles contenant dans leur structure des jonctions J et J' identiques, permet d'établir un ordre décroissant de la stabilité thermique des rotules J :



Les liaisons éthers semblent présenter une stabilité thermique remarquable car cette jonction est commune à tous les polybenzothiazoles, c'est la raison pour laquelle nous l'avons placée en premier lieu. Par contre la liaison ^{thio}éther est très sensible à l'oxydation comme le révèle l'analyse thermique différentielle par l'existence d'un pic exothermique assez important aux environs de 330 °C. Les polymères contenant des rotules aliphatiques sont plus sensibles à la dégradation thermique surtout lorsque les jonctions J et J' sont de même nature, par contre elles conduisent à des polycondensats solubles, ce qui représente un intérêt non négligeable.

V - SOLUBILITE

La majorité des polymères à structure hétérocyclique décrits dans la littérature et plus particulièrement les polybenzothiazoles, ne sont solubles que dans l'acide sulfurique concentré ou dans des solvants peu courants. Quelques très rares exceptions de polymères hétérocycliques associent leur bonne stabilité thermique à une solubilité suffisante.

Dans l'introduction, nous avons émis une hypothèse expliquant l'insolubilité presque totale de ces composés. Elle trouve son origine dans la méthode même de préparation de ces produits, une polycyclocondensation pouvant donner lieu à une réticulation. Une seconde raison de cette insolubilité

provient de la rigidité de leur structure due à l'absence de rotules solubilisantes. Cette observation a d'ailleurs été un élément déterminant dans l'entreprise de ce travail.

La structure de nos polybenzothiazoles se distingue de celle des polyhétérocycles décrits dans la littérature, par l'absence certaine de réticulations et par l'introduction de jonctions qui donnent un degré de liberté plus important à l'enchaînement macromoléculaire. Les ponts éthers situés entre l'hétérocycle et le noyau benzénique sont communs à tous nos polybenzothiazoles, tandis que d'autres jonctions séparent respectivement les sites benzothiazoles et les noyaux benzéniques, suivant les monomères employés. Ces modifications importantes dans la synthèse et la structure des polybenzothiazoles, nous permet de décrire environ trente polymères solubles, dans divers solvants dont certains sont très courants comme la pyridine ou le tétrachloro-éthane.

Le tableau XXII indique la solubilité de nos polycondensats dans des solvants de caractère différent. Les essais ont été effectués à ébullition du solvant pendant quelques minutes.

Les solvants de ces nouveaux composés peuvent être classés en deux catégories : celle des milieux aprotiques et celle des solvants chlorés.

- Parmi les solvants aprotiques, les propriétés de solubilité paraissent à première vue assez curieuses, car ce ne sont pas les milieux les plus polaires qui sont les meilleurs solvants: ainsi nos polymères sont par exemple peu solubles dans l'hexaméthylphosphotriamide et le diméthylsulfoxyde mais entièrement dans le sulfolane, la quinoléine et le méthylbenzothiazole et une bonne partie dans la pyridine. On peut remarquer que ces derniers liquides sont formés de molécules de géométrie et polarité voisines à celle du cycle thiazole et benzothiazole. La solubilité dans ces milieux peut s'expliquer par le fait qu'ils s'insèrent facilement entre les chaînes macromoléculaires en substituant leurs interactions dipole-dipole par des interactions de même type et d'intensité voisine. Une molécule comme l'hexaméthylphosphotriamide très volumineux ne permet pas son insertion malgré son moment dipolaire élevé.

J	J'	Sulfolane	Quinolé- ine	Pyridine	Chloro- forme	tétrachlo- roéthane	O.dichloro benzène
CO (Ia)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	++	++	++	+	+	++
CO (Ia)	—	+	++	++	+	+	+
CO (Ia)	SO ₂	++	++	+	+	+	+
SO ₂ (Ia)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	++	++	+	—	+	++
SO ₂ (Ia)	—	++	++	—	—	—	—
SO ₂ (Ia)	SO ₂	+	—	—	+	+	++
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	++	++	++	+	++	++
	—	+	++	++	+	+	++
	SO ₂	++	++	++	+	+	+
- O -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	++	++	+	+	++	++
O	—	++	++	—	—	+	++
O	SO ₂	++	++	++	+	++	++
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	++	++	++	++	++	++

J	J'	Sulfolane	Quino- léine	Pyridine	Chloro- forme	Tétra- chloro- éthane	O.dichloro- benzène
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	++	++	+	+	+	++
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	SO ₂	++	++	+	—	+	++
CO (Ia)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	++	++	++	+	++	++
CO (Ia)	—	++	++	+	—	+	+
CO (Ia)	SO ₂	+	+	—	—	—	—
SO ₂ (Ib)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	++	++	++	++	++	++
SO ₂ (Ib)	—	++	+	—	—	+	+
SO ₂ (Ib)	SO ₂	—	+	—	—	+	++
S	—	++	++	—	—	—	—
—	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+	++	++	+	++	++
—	—	+	—	—	—	—	—
—	SO ₂	++	++	+	—	+	+

TABEAU XXII : Solubilité des polybenzothiazoles définis par la nature des rotules J et J'.

++ soluble ; + partiellement soluble ; — insoluble

- La deuxième classe constituée par les solvants chlorés comprennent l'acide dichloroacétique (solvant de tous les polybenzothiazoles) et quelques milieux plus courants comme le tétrachloroéthane, le chloroforme, l'orthodichlorobenzène dans lesquels la solubilité est variable. L'origine de cette solubilité provient sans doute de la formation de liaison hydrogène avec les cycles thiazoles et les ponts éthers, allant même jusqu'à la protonation dans le cas de l'acide dichloroacétique.

Les jonctions J et J' ont également une grande influence sur cette solubilité ; comme pour l'analyse thermique, on peut établir un ordre croissant de solubilisation



La combinaison des différentes jonctions dans la structure d'un polymère, permet de faire un bon compromis entre la stabilité thermique et la solubilité.

Les masses moléculaires de nos polycondensats ont été comparées par viscosimétrie. Les mesures ont été effectuées à 25 °C dans l'acide dichloroacétique, le tétrachloroéthane ou le mélange de ces deux solvants dans les proportions 1/4 (en volume) suivant la solubilité du polymère. L'extrapolation à concentration nulle de la droite représentant la fonction, $\eta = \frac{1}{C} \frac{t - t_0}{t_0}$, est effectuée à partir de cinq points appartenant à un domaine de concentration où le polymère ne présente pas un comportement de polyélectrolyte. (concentration initiale voisine de 0,2 g/ml). Cette particularité se rencontre plus souvent avec les polycondensats possédant des jonctions aliphatiques, dissout dans l'acide dichloroacétique ; elle apparaît aux environs d'une concentration de 0,4 %, en opérant dans les deux autres milieux cités, cette caractéristique demeure mais à partir d'une dilution plus forte (0,2 %).

Les polybenzothiazoles étant des polybases, peuvent être le siège d'une forte association à faible concentration avec des solvants à caractère acide comme l'acide dichloroacétique. Par ailleurs, l'existence d'interactions du type "donneur-accepteur" entre les bases azotées et les solvants chlorés a été confirmée (31) et pourrait constituer une explication du phénomène observé.

Nous avons fait une mesure osmométrique à 25 °C sur le polycondensat obtenu à partir du biphenol A et du bi (chloro-2 benzothiazolyl)-5,5' cétone dissout dans le tétrachloroéthane. L'expérience ayant été faite sur des échantillons non fractionnés, la diffusion des oligomères à travers la membrane est une cause de l'imprécision des mesures, néanmoins elle permet une bonne approximation des masses moléculaires moyennes en nombre.

$$\eta_{int} = 50 \text{ ml/g} \qquad \bar{M}_n = 35 \ 000$$

$$\eta_{int} = 60 \text{ ml/g} \qquad \bar{M}_n = 67 \ 000$$

Il serait intéressant de faire une série de mesures physiques sur un polymère fractionné d'une part pour connaître la courbe de répartition de masse, d'autre part, afin de relier les masses moléculaires en poids et en nombre.

J	J'	$\eta_{int.}$	ml/g.	mise en forme	J	J'	$\eta_{int.}$	ml/g	mise en forme
CO Ia	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	33	T.C.E.	Film	—	—	44	ADA	Film
CO Ia	—	34	TCE/ADA	Vernis	—	SO ₂	23	ADA	Vernis
CO Ia	SO ₂	16	ADA	Vernis	CO Ib	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	120	TCE/ADA	Film
SO ₂ Ib	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	29	TCE/ADA	Film	CO Ib	—	105	ADA	Film
SO ₂ Ib	—	18	ADA	Vernis	CO Ib	SO ₂	31	TCE/ADA	Vernis
SO ₂ Ib	SO ₂	9	ADA	Vernis	SO ₂ Ia	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	87	ADA	Film
S	—	24	ADA	Vernis	SO ₂ Ia	—	71	ADA	Film
—	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	24	TCE/ADA	Film	SO ₂ Ia	SO ₂	77	ADA	Film
						$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	44	TCE	Film

TABLEAU XXIII : Viscosité intrinsèque et mise en forme des polybenzothiazoles définis par les jonctions J et J'

ADA : acide dichloroacétique ;

TCE : tétrachloroéthane

J	J'	$\eta_{int.}$	ml/g.	mise en forme	J	J'	$\eta_{int.}$	ml/g.	mise en forme
	—	22	ADA/TCE	Film	- O -	SO ₂	27	TCE	Film
	SO ₂	86	ADA/TCE	Film	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	29	TCE	Film
- O -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	42	TCE	Film	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	33	TCE/ADA	Film
- O -	—	42	ADA/TCE	Varnis	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	SO ₂	24	ADA/TCE	Varnis

TABLEAU XXIII (suite)

Viscosité intrinsèque et mise en forme des polybenzothiazoles définis par les jonctions J et J'

A.D.A. : acide dichlorosulfonique ; T.C.E. : tétrachloroéthane

Pour chaque polycondensat, nous indiquons dans le tableau XXIII la viscosité intrinsèque en précisant la nature du solvant utilisé pour effectuer la mesure.

VII - MISE EN FORME

Comme il est indiqué dans le tableau XXIII, tous les polymères cités ont pu être mis en forme : vernis ou films. Ils ont été préparés par évaporation d'un collodion de concentration voisine de 3 %. Les films sont caractérisés par l'absence de coloration et par une bonne résistance mécanique. Ces particularités sont exceptionnelles dans la catégorie des polymères hétérocycliques préparés jusqu'à maintenant.

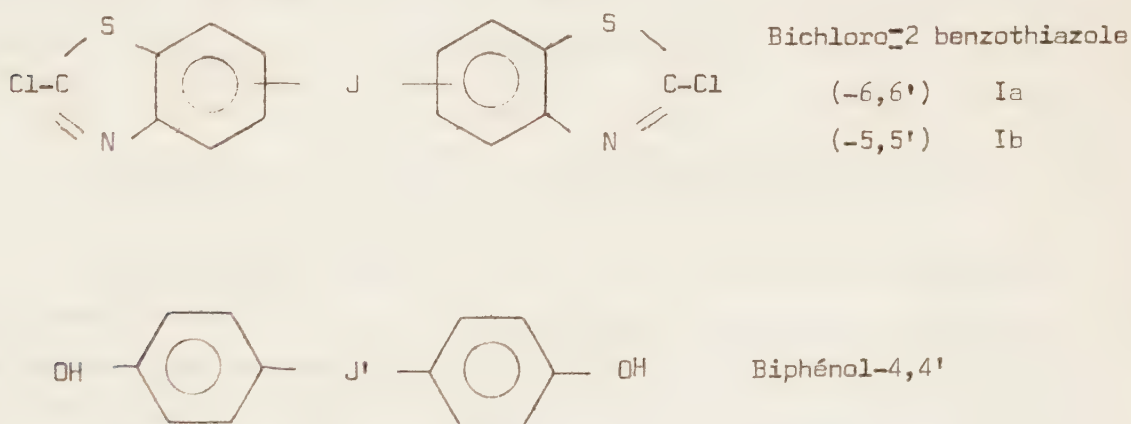
La possibilité de faire des collodions de concentration plus élevée (20 % par exemple) permet d'envisager le filage à sec de ces polycondensats.

C O N C L U S I O N

Les recherches entreprises avaient pour but de préparer par une nouvelle voie, des polycondensats appartenant à la catégorie des polybenzothiazoles.

Jusqu'à présent, l'élaboration d'une telle structure se faisait par polyhétérocyclocondensation entre un réactif tétrafonctionnel et un composé bifonctionnel. La réticulation probable résultant de cette méthode explique en partie l'insolubilité presque totale de ces composés pourtant hautement thermostables.

Afin d'éviter cet inconvénient, nous nous sommes proposés d'atteindre un enchaînement macromoléculaire analogue à partir d'un monomère bihétérocyclique porteur de groupements labiles ; la polycondensation est ensuite effectuée entre deux réactifs bifonctionnels. Les résultats de notre travail précédent (thèse de spécialité) ont guidé la préparation et le choix des monomères. Ils ont été faits avec le souci de donner aux polymères résultants, une solubilité indispensable pour permettre leur mise en forme. C'est la raison pour laquelle nous avons introduit dans leur structure des jonctions solubilisantes liant deux motifs identiques.



Les bichloro-2 benzothiazoles ont été préparés suivant deux procédés dont l'originalité réside dans le fait qu'ils ne sont pas indépendants et qu'ils donnent à l'ensemble de la méthode un caractère très général.

Les produits de départ sont commercialisés ou d'accès facile, ce sont des bianilines ou des biorthochloronitrobenzènes. La thiocyanation des premières conduit à des biamino-2 benzothiazoles tandis que l'action d'un polysulfure alcalin sur les seconds donne des bimercapto-2 benzothiazoles. Les différentes réactions utilisées sont simples et se font avec des rendements presque quantitatifs. Les bichloro-2 benzothiazoles utilisables comme monomères de polycondensation sont obtenus par chloration des composés précédents : réaction de Sandmeyer sur le groupe amine ou action d'un agent chlorant tel que le chlorure de sulfuryle sur les thiols. Le deuxième procédé est préféré par suite de sa facilité d'exécution et des rendements obtenus qui sont toujours supérieurs à 50 %.

Par ailleurs, les biorthochloronitrobenzènes sont généralement d'accès moins facile que les bianilines ; c'est la raison pour laquelle le fait de pouvoir obtenir les bimercaptans à partir de ces derniers par l'intermédiaire des dérivés thiocyanatés revêt une importance particulière et confère une grande souplesse à l'ensemble de la méthode. La caractérisation de ces réactifs dichlorés a été faite par analyse spectroscopique infra-rouge et par résonance magnétique nucléaire.

La forte réactivité des chlores en position 2 du cycle benzothiazole a été mise en évidence en condensant ces monomères avec quelques phénates simples en solution dans le diméthylsulfoxyde. Les modèles ainsi constitués sont obtenus avec des rendements quantitatifs.

Deux méthodes de polycondensation ont été sélectionnées :

- La première consiste à faire réagir dans un solvant inerte, à température élevée, un mélange stoechiométrique de bichloro-2 benzothiazole et de biphénol, en présence d'un fort excès de carbonate alcalin utilisé comme accepteur d'acide. Les polymères obtenus par cette méthode possèdent des viscosités élevées, mais la durée de réaction atteignant une semaine est un inconvénient majeur.

- La seconde méthode repose sur la métallation préalable du réactif nucléophile; la condensation est effectuée à température modérée dans un solvant aprotique comme le diméthylsulfoxyde. Cette technique présente deux avantages : d'une part, elle permet une vitesse de réaction plus élevée n'excédant pas quarante heures, d'autre part, elle est généralisable à tout monomère métallable.

A partir de neuf monomères dichlorés hétérocycliques différents et trois biphénols, nous avons pu préparer près de trente polycondensats linéaires différents. Tous ces polymères présentent une stabilité thermique remarquable à l'atmosphère ambiante ; ils associent à cette première qualité, une solubilité suffisante pour être mis sous la forme de films incolores. La nature des jonctions introduites dans la structure du polycondensat permet de réaliser un bon compromis entre la thermostabilité et la solubilité. Par exemple nous avons pu constater que les rotules aliphatiques améliorent la solubilité de ces nouveaux composés dans des solvants courants comme la pyridine ou le tétrachloroéthane ; au contraire, une liaison simple augmente la stabilité thermique du polymère mais diminue sa solubilité dans les mêmes solvants.

Les propriétés thermiques de nos polybenzothiazoles sont comparables à celles d'un produit commercialisé comme le film H. Cependant ces polyimides sont totalement insolubles et n'appartiennent pas à la famille des thermoplastiques ; de ce fait, le problème essentiel à résoudre, si l'on ne tient pas compte de leur prix élevé, demeure leur mise en forme. En ce qui concerne nos polybenzothiazoles, ils répondent pleinement aux deux qualités fondamentales que nous recherchions : la thermostabilité et la solubilité. Ces caractéristiques accroissent l'intérêt que l'on peut porter à ces polymères, aussi leur étude doit être poursuivie afin d'optimiser leur préparation et de pouvoir la transposer à une échelle pilote.

Enfin, nous pensons qu'il est possible d'étendre cette méthode générale à la polycondensation d'un monomère hétérocyclique quelconque contenant deux groupements basiles avec un réactif bifonctionnel convenablement choisi. Ce procédé devrait, en effet, être applicable à l'élaboration de toute une série de polyhétérocycles comme par exemple les polybenzoxazoles ou les polybenzimidazoles.

- P A R T I E E X P E R I M E N T A L E -

I - SYNTHÈSE des BIANILINES A₀

I.1. Les diamines aromatiques suivantes sont commercialisées, elles ont été utilisées sans cristallisation préalable :

Diamino -4,4' diphényl sulfone
Diamino -4,4' diphényl cyclohexane -1,1
Diamino -4,4' diphényl propane -2,2
Diamino -4,4' diphényl méthane
Benzidine
p.p' oxydianiline

I.2. Synthèse de la diamino -4,4' benzophénone

0,1 mole de diamino -4,4' diphényl méthane (19,8 g.) sont acétylés par 50 ml. d'anhydride acétique au reflux pendant une heure (R^{dt} 99 %, $F = 236-237^{\circ}\text{C}$). 0,1 mole du dérivé acétylé (28,2 g.) sont dissous dans 100 ml. d'acide acétique glacial. A cette solution, on verse progressivement 36 ml. d'une solution d'anhydride chromique en évitant que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 90°C . L'addition terminée, on laisse la réaction se poursuivre une heure au bain-marie. La solution est ensuite versée dans un volume double d'eau et de glace où précipite la diamino -4,4' benzophénone diacétylé ($F = 235^{\circ}\text{C}$ après recristallisation dans l'eau). La diamine est ensuite libérée en l'hydrolysant par 300 ml. d'acide sulfurique 18 N à reflux pendant une heure. Après refroidissement, la solution claire obtenue est diluée par l'eau, ce qui entraîne la précipitation du produit cherché avec un rendement de 90 %.

Préparation de la solution oxydante

100 g. d'anhydride chromique sont dissous dans 50 ml. d'eau, puis le volume de cette solution est amené à 240 ml. par addition d'acide acétique glacial. La solution refroidie doit être limpide.

Réf. : H. RIVIER, A. FARINE - HELV. CHEM. ACTA. 12-866

I.3. Synthèse de la thiodianiline -4,4'

I.3.1. Amino -4, nitro -4' diphényl sulfure

Un mélange de 480 g. de sulfure de sodium hydraté et 128 g. de p. chloronitrobenzène dans deux litres d'eau, est porté à reflux pendant 8 heures. 128 g. de p. chloronitrobenzène sont ajoutés au mélange et le reflux est poursuivi pendant 15 heures. Le p. chloronitrobenzène qui n'a pas réagi est éliminé par entraînement à la vapeur. Après refroidissement de la portion non entraînable, un produit jaune-orange cristallin précipite et on l'extraît par filtration $F = 145^{\circ}\text{C}$.

Rendement 80 % (160 g.)

Réf. : G.W. RAIZISS, L.W. CLEMENCE, M. SEVERAC et J.C. MOETSCH

J. Am. Chem. Soc. 61 - 2763 - 2765 - (1939)

I.3.2. Thiodianiline -4,4'

On introduit 25 g. (1/10 mole) d' amino -4, nitro -4' diphényl sulfure dans un mélange de 250 ml. d'acide chlorhydrique concentré et de 80 g. (3/10 mole + excès de 10 %) de chlorure stanneux hydraté. Le mélange est porté sous agitation à 80°C pendant 30 minutes puis à reflux pendant encore 30 minutes. La solution devenue limpide est débarrassée des quelques impuretés restantes par filtration sur tampon de laine de verre (La filtration doit être effectuée lorsque la solution est encore bouillante). Par refroidissement à 0°C , le chlorohydrate de l'amine précipite ; on l'isole par essorage et l'amine est obtenue par dissolution du chlorohydrate dans l'eau et neutralisation par l'ammoniaque. On sèche sous vide sulfurique $R^{dt} = 80\%$. L'amine ainsi obtenue possède une pureté suffisante (chromatographie en couche mince sur plaque de silice KODAK 6060, éluant : chloroforme). Elle cristallise dans le tétrachlorure de carbone $F = 108^{\circ}\text{C}$.

II - SYNTHESE des COMPOSES AROMATIQUES ORTHO-CHLORONITRE B

o

II.1. Synthèse de la dichloro -4,4' dinitro -3,3' diphényl sulfone

0,1 mole de dichloro -4,4' diphényl sulfone (28,7 g.) sont dissous dans 150 ml. d'acide sulfurique, cette solution est versée dans 150 ml. d'acide nitrique ($d = 1,42$). La nitration s'effectue au bain-marie pendant une heure. Au cours de la réaction, le mélange réactionnel évolue vers une bouillie cristalline. Le produit cherché est obtenu par précipitation du milieu réactionnel

dans un grand volume d'eau et de glace (R^{dt} 98 %, $F = 202$ °C après cristallisation dans l'acide acétique).

Réf. : F. ULLMANN et J. KORSELT - Ber. 40, 646

II.2. Synthèse du dichloro -4,4' dinitro -3,3' benzophénone

II.2.1. Dichloro -4,4' benzophénone

0,2 mole de chlorure de para chlorobenzoyl (25 g.) sont ajoutés à 20 g. de chlorure d'aluminium, le tout est mis en suspension dans 150 ml. de sulfure de carbone et porté à reflux pendant cinq heures. On ajoute ensuite 0,2 mole de chlorobenzène (22,4 g.) et on laisse la réaction se poursuivre à reflux du sulfure de carbone pendant un jour et demi jusqu'à ce que le dégagement du gaz chlorhydrique cesse. Le chlorure d'aluminium excédentaire est détruit par addition progressive d'eau ce qui entraîne la précipitation simultanée du dichloro -4,4' benzophénone ($F = 154$ °C, R^{dt} 94 %). Cristallisation dans l'alcool ou l'acétone.

II.2.2. Dichloro -4,4' dinitro -3,3' benzophénone

La nitration du dérivé bichloré précédemment décrit, se fait par une quantité quintuple en poids d'acide nitrique ($d = 1,52$) à 0 °C pendant une heure environ. Le milieu réactionnel est ensuite versé dans un mélange de glace et d'eau, dans lequel précipite le produit cherché et d'où il est extrait par filtration. Le produit séché fond à 132 °C, R^{dt} 97 %

Réf. : P.J. MONTAGNE, Rec. Trav. Chim. PAYS-BAS 1902, 21, 25
1906, 25, 384

III - SYNTHESE des COMPOSES DITHIOCYNATES

Méthode générale :

0,15 mole de bianiline sont mélangés avec 1 mole de thiocyanate de potassium (97 g.) dans 30 ml. de méthanol ou d'acide acétique. A la solution obtenue, on ajoute goutte à goutte (durée 1 heure) 15 ml. de brome préalablement dissous dans 150 ml. de méthanol ou d'acide acétique. Après avoir laissé la réaction se poursuivre 1/2 heure environ, on recueille par essorage le produit qui a précipité. Il s'agit d'un sel du dérivé dithiocyanaté recherché qui est neutralisé par le carbonate de sodium puis lavé à l'eau froide.

Nous rapportons dans le tableau suivant les conditions opératoires relatives à chaque dérivé dithiocyanaté préparé.

Nature de la jonction J des bianilines	Solvant	Température	Fusion	R ^{dt}
----	méthanol	- 4 °C	186 °C	94 %
SO ₂ (I _a)	Acide acétique	10-15 °C	187 °C	97 %
CO (I _a)	méthanol	0 - 5 °C	194 °C	95 %

IV - SYNTHÈSE des BIMERCAPTO - 2 BENZOTHAZOLES

IV - 1. A partir des dithiocyanates

On ajoute progressivement à une solution aqueuse contenant 0,25 mole de sulfure de sodium hydraté - (60 g.), 0,1 mole de dithiocyanate considéré ; l'addition terminée on porte le milieu réactionnel à 70 °C pendant une heure. Après avoir laissé revenir à température ambiante, on introduit 75 ml. de sulfure de carbone et on porte pendant deux heures le mélange à 50 °C sous vive agitation. La solution est ensuite filtrée, puis l'acidification du filtrat libère le bimercaptan cherché. La purification de ce bis thiol est faite par une ou deux redissolution dans le minimum de soude à 10 % et précipitation par l'acide chlorhydrique. La cristallisation des bimercaptans est souvent possible dans la pyridine. Ce sont des produits possédant en général un point de fusion supérieure à 250 °C. Le rendement réactionnel est pratiquement quantitatif.

IV.2. A partir du bi amino -2 benzothiazole

0,1 mole de diamine sont mis en suspension dans 400 ml. de soude ou de potasse 10 N. Le mélange obtenu est porté au reflux sous agitation pendant 5 à 12 heures suivant les cas, jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac cesse. On obtient alors une solution d'ortho aminothiophénate qui est diluée de moitié et filtrée. On ajoute alors au filtrat 30 ml. de sulfure de carbone et on porte pendant deux heures à 50 °C. La solution obtenue est ensuite traitée comme précédemment. Rendement supérieur à 90 %.

IV.3. A partir des composés aromatiques orthochloronitrés

A une solution réductrice obtenue en dissolvant à 70 °C, 0,62 mole de monosulfure de sodium hydraté (149 g.) et 1,2 atome-gramme de soufre (38,4 g.), dans 130 ml. d'eau, on ajoute par petites portions 0,1 mole du composé orthochloronitré. L'addition terminée, on introduit dans la solution rouge foncée obtenue et préalablement refroidie, 30 ml. de sulfure de carbone puis on porte le milieu réactionnel à 50 °C sous vive agitation pendant deux heures. A la fin de la réaction on dilue avec un égal volume d'eau et on filtre ; le filtrat est acidifié pour précipiter le bimercaptan cherché. La purification du bimercaptan se fait comme précédemment. Rendement 90 %.

V - SYNTHESE des BI METHYL MERCAPTO-2 BENZOTHAZOLES

0,01 mole de bimercapto-2 benzothiazole sont dissous dans 20 ml. de soude à 10 %. La solution est refroidie à 0 °C et additionnée goutte à goutte de 4 ml. de sulfate diméthylque sous vive agitation. Le produit précipite, on laisse revenir à température ordinaire puis on essore. Le produit essoré est lavé abondamment à l'eau et cristallise dans un solvant approprié. Les rendements sont de l'ordre de 60 à 70 %.

VI - SYNTHESE des BI AMINO-2 BENZOTHAZOLES

A une solution de 0,1 mole de bianiline dans 200 ml. d'acide acétique, on introduit à température ordinaire 80 g. de thiocyanate de potassium. Ensuite, sous vive agitation on ajoute goutte à goutte 10,25 ml. de brome dissous dans 60 ml. d'acide acétique (durée 1 heure) en veillant à ce que la température ne s'élève pas au dessus de 30 °C. L'addition terminée on laisse réagir encore 2 à 3 heures, temps au bout duquel il doit s'être produit une précipitation massive. On essore le précipité qui est le dithiocyanate de l'amine hétérocyclique et on le lave avec très peu d'acide acétique glacial. L'amine libre est obtenue en mettant le dithiocyanate dans l'eau et en la neutralisant par l'ammoniaque. Après essorage l'amine est séchée sous vide et est utilisée sans recristallisation ultérieure.

VII - SYNTHÈSE des DICHLORO-2 BENZOTHAZOLES

VII.1. A partir du biamino-2 benzothiazole

On dissout au bain-marie 0,1 mole de bi amino-2 benzothiazole dans 430 ml. d'acide phosphorique à 80 %. La dissolution étant faite, on refroidit en dessous de 0 °C et on ajoute sous agitation 150 ml. d'acide nitrique concentré ($d = 1,49$) puis on introduit goutte à goutte une solution contenant 14,5 g. de nitrite de sodium dissous dans 40 ml. d'eau. Après avoir laissé le sel de diazonium se former (environ 30 mn.) on verse la solution ainsi obtenue par petites portions dans un mélange contenant 30 g. de chlorure cuivreux dissous dans 100 ml. d'acide chlorhydrique concentré qui doit être maintenu à une température inférieure à 0 °C pendant toute la durée de l'opération (1 heure environ). On laisse le milieu réactionnel revenir à température ordinaire et on essore le bi chloro-2 benzothiazole cherché.

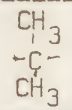
VII.2. A partir des bimercapto-2 benzothiazoles

0,02 mole de bimercapto-2 benzothiazole sont additionnés par petites portions à un large excès de chlorure de sulfuryle (100 ml.) à une température inférieure à 0 °C (Durée de la réaction : 2 h.). La chloration étant terminée, on détruit le chlorure de sulfuryle excédentaire par de la glace en évitant une élévation de température du milieu au dessus de 15 °C.

Le tableau suivant rend compte de l'analyse élémentaire des neuf monomères dichlorés préparés, ainsi que de leur rendement et fusion



Formule générale

J	% S	% N	% Cl	R ^{dt}	Fusion °C
SO ₂ Ia	% th. 23,94	6,98	17,70	55 %	258°
	% tr. 23,24	6,90	17,69	60 %	
SO ₂ Ib	% th. 23,94	6,98	17,70	80 %	262°
	tr. 23,82	7,01	17,56		
COIa	th. 17,53	7,67	19,45	55 %	204°
	tr. 17,68	7,77	19,25		
COIb	th. 17,53	7,67	19,45	80 %	236°
	tr. 17,54	7,65	19,62		
—	th. 18,99	8,31	21,07	60 %	233°
	tr. 18,94	8,36	20,97		
	th. 19,81	8,67	16,94	70 %	142°
	tr. 20,67	—	17,09		
	th. 18,73	—	18,89	60 %	82°
	tr. 18,38		16,78		
- O -	th. 18,13	7,93	20,11	75 %	109°
	tr. 18,01	7,98	20,31		
- S -	th. 26,02	7,59	19,24	50 %	211°
	tr. 25,37	7,49	19,25		

VIII - PREPARATION de MODELES

Exemple :

4.10^{-3} mole de p. crésol (432 mg.) sont dissous dans 25 ml. de diméthylsulfoxyde. La métallation du phénol se fait par addition d'un ml. de potasse aqueuse 4 N. L'eau formée est éliminée par distillation azéotropique en présence de 75 ml. de benzène. Dès que l'excès de benzène est éliminé, le phénate se redissout dans le solvant, on introduit alors 2.10^{-3} mole de bi (chloro-2 benzothiazolyl) - 5,5' cétone (730 mg.) à l'état solide. L'addition de ce réactif dichloré entraîne une précipitation rapide d'un produit blanc dans le milieu réactionnel. La réaction est estimée complète après avoir porté la solution au bain-marie pendant une demi-heure. Le produit formé est extrait par filtration et cristallisé dans l'acétone sous forme d'aiguilles blanches.

F = 193 °C, Rendement quantitatif.

IX - BIPHENOLS

Les 3 biphénols utilisés sont des produits commerciaux qui sont recristallisés deux fois dans les solvants suivants :

Biphénols	Solvant	Fusion
Bis phénol A	Toluène	158 °C
pp' bis phénol	alcool (50 %)	275 °C
dihydroxy-4,4' diphényl sulfone	eau	248 °C

X - POLYCONDENSATION en SOLUTION à TEMPERATURE ELEVEE

Exemple :

$2,5.10^{-3}$ mole de dihydroxy-4,4' diphényl sulfone (625 mg.) sont dissous à 100 °C dans 150 ml. de vétratole anhydre. A la solution obtenue, on ajoute successivement une quantité stoechiométrique de bi (chloro-2 benzothiazolyl) -6,6' sulfone (1,0025 g) et 2,12 g. de carbonate de sodium anhydre (c'est-à-dire 4 fois la quantité imposée par la stoechiométrie). On porte ensuite le milieu réactionnel à 150 °C. Après 20 à 40 heures de réaction, le polycondensat commence à précipiter dans le milieu réactionnel. La réaction doit être poursuivie pendant une semaine pour permettre l'obtention d'un polycondensat ayant une viscosité intrinsèque supérieure à 60 ml/g. (dans l'acide dichloracétique). Le milieu réactionnel est

filtré, le produit extrait est ensuite lavé abondamment à l'eau bouillante puis dissout dans un mélange de tétrachloréthane, acide dichloracétique dans les proportions 3/1 . Le polymère est ensuite précipité par addition d'un non solvant comme le méthanol sous vive agitation. Le produit est ensuite filtré et séché à 150 °C sous vide. Le rendement réactionnel est voisin de 80 %.

L'expérience a été faite dans un réacteur tricol de 250 ml. sur lequel est adapté un réfrigérant, une agitation mécanique et une arrivée d'azote sec.

XI - POLYCONDENSATION par METALLATION PREALABLE des BIPHENOLS

Méthode générale :

L'expérience est faite dans un ballon de 250 ml. à deux cols, muni d'une arrivée d'azote sec et d'un séparateur surmonté d'un réfrigérant. Le brassage du milieu réactionnel est assuré par une agitation magnétique. On dissout $2 \cdot 10^{-3}$ mole de biphénol dans 25 ml. de diméthylsulfoxyde, puis on ajoute à cette solution 1 ml. de potasse aqueuse 4 N. L'eau est éliminée par distillation azéotropique en présence de 75 ml. de benzène, l'azéotrope étant chassé, l'hydrocarbure excédentaire est distillé, la solution devient alors limpide.

On porte le milieu réactionnel à 110-120 °C et on y introduit à l'état solide le bichloro-2 benzothiazole. Généralement le polycondensat en croissance précipite immédiatement ou après quelques minutes. La polycondensation doit se poursuivre pendant une durée variable de 5 à 40 heures suivant le couple de monomère choisi. Les rendements sont généralement supérieurs à 70 % en produit précipité. La purification du polymère obtenu se fait comme précédemment indiqué.

XII - PREPARATION de FILMS

Nous avons préparé des films transparents et résistants par évaporation lente à température ambiante, sur une plaque de verre rigoureusement plane, d'une solution de polybenzothiazole dissous dans le tétrachloréthane à une concentration voisine de 2 %.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - A. RICCI, P.E. TODESCO et P. VIVARELLI
Gazz. chim. ital., 1965 , 95 , 478
- (2) - Ch. BLAISE
Thèse de spécialité - NANCY - 1967
- (3) - A. BOUANANE
Diplôme d'études approfondies - NANCY - 1970
- (4) - A. BOUANANE
Thèse de spécialité - NANCY - 1971
- (5) - G.W. RAIZISS, L.W. CLEMENCE, M. SEVERAC, J.C. MOETSCH
J. amer. chem. Soc., 1939 , 61 , 2763
- (6) - H. RIVIER, A. FARINE
Helv. chim. Acta. 12 , 866
- (7) - F. ULLMANN, J. KORSELT
Ber. 40 , 641-648
- (8) - P.J. MONTAGNE
Rec. Trav. chim. Pays-Bas , 1902 , 21 , 25
1906 , 25 , 384
- (9) - R.A. MORTON, A.L. STUBBES
J. chem. Soc. 1939 , 1321
- H.P. KOCH
J. chem. Soc. 1949 , 401
- (10) - G. BARNIKOV, N. KUNZEK, M. HOFMANN
Makromol. Chem. 1965 , 4 , 27 , 56
- (11) - S.P. FINDZAY et G. DOUGHERTY
J. amer. chem. Soc. 1946 , 68 , 1666
- (12) - Y. CLIFFORD
Chem. Abstr. 1932 , 26 , 3266
- (13) - SCOTT et WATT
J. org. Chem. 1938 , 2 , 148
- (14) - W. HENTRICH et M. HARTMANN
U. S. P. 1933 , 1, 878 , 699
- (15) - N.S. DROVNOV
Chem. Abstr. 1938 , 32 , 2940

- (16) - M. NEIL
U.S.P. , 1949 , 2169 , 697
- (17) - G. GRANDOLINI
Gazz. chim. ital. 1960 , 90 , 1221
- (18) - Ch. BLAISE, A. BOUANANE, P. LOCHON, J. NEEL
Brevet Français P.V. n° 70-29212
- (19) - A. BOUANANE (Voir (4))
- (20) - R.C. EVERS
J. Polymer Sci. 1970 , A₁ 8 , 563
- (21) - P. LOCHON, Ch. BLAISE, J. NEEL
Actes des journées Internationales des Plastiques et
Caoutchouc - Cinquantième Anniversaire de la Société de
Chimie Industrielle - PARIS - (27-29 Mai 1968)
- (22) - N. KORNBLUM, R. SELTZER et P. HABERFIELD
J. amer. chem. Soc. 1963 , 85 , 1148
- (23) - P.E. TODESCO
Boll. sci. Fac. Chim. industr. Bologna
1965 , 23 , 107-129
- (24) - G.F.L. EHLERS, J.D. RAY
• Amer. Chem. Soc. Division of Polymer Chemistry -
New-York - Meeting - Sept. 1963 - vol. 4 - n° 2 - 33-38
• J. Polymer. Sci. 1964, A₂ , 4989 - 5003
- (25) - L.G. PICKLESIMER et T.F. SAUNDERS
J. Polymer. Sci. , 1965 , A₁ , 2673-2684
- (26) - R. AUDEBERT, J. NEEL
C.R. Acad. Sci. 1964 , 258 , 4749
J. Polym. Sci. 1968 C₁₆ , 3245
- (27) - J.B. ROSE
Chem. and. Ind. , 1968 , 461
- (28) - W.W. EPSTEIN et F.W. SWEAT
Chem. Rev. 1967 , 67 , 3 , 247
- (29) - R.N. JOHNSON, A.G. FARNHAM, R.A. CLENDINNING, W.F. HALE et C.N. MERRIAM
J. Polym. Sci. 1967 , A₁ , 5 , 2375-2427
- (30) - T.F. MADAULE-AUBRY
Bull. Soc. Chim. , 1966 , 1456-1468
- C. AGAMI
Bull. Soc. chim. , 1969 , 2183-2188
- (31) - M. MEYER, R. MEYER, J. METZGER, A. PENELOUX
J. Chem. Phys. , 1971 , 68 , 3 , 413

NANCY, le

VU ET APPROUVE

et PERMIS D'IMPRIMER.

Le Président de l' Université
de NANCY I

J.R.HEILLUY

Le Président de
l'U.E.R. - P.C.B.,

F. STEPHAN

